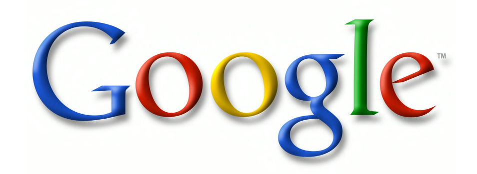
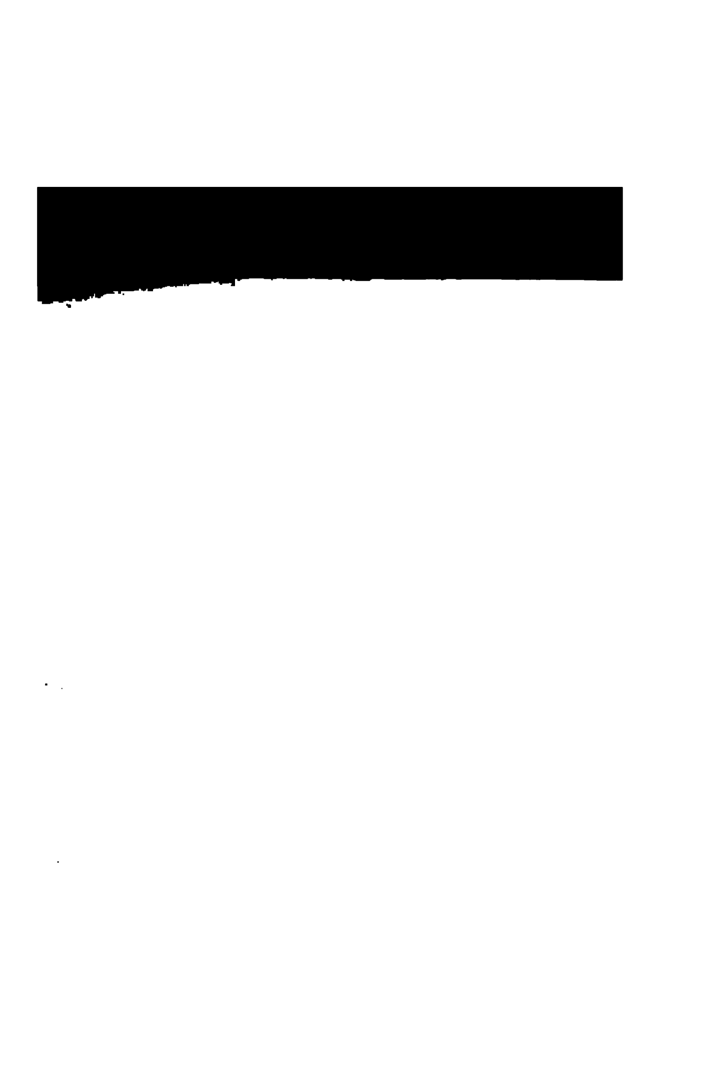


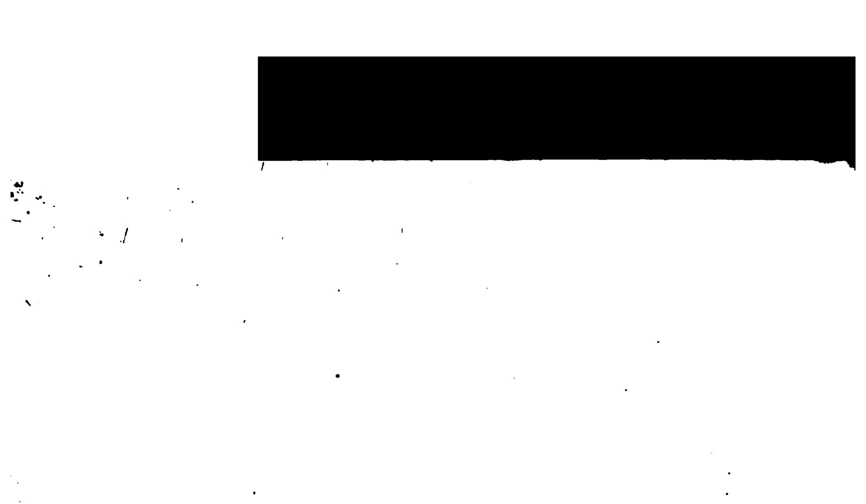












PRACTISCHE

SPECTRALANALYSE

IRDISCHER STOFFE.

Anleitung zur Benutzung der Spectralapparate

in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse organischer und unorganischer Körper, im Hüttenwesen, bei der Prüfung von Mineralien, Farbstoffen, Arzneimitteln, Nahrungsmitteln, bei physikalischen und physiologischen Untersuchungen etc.

von

H. W. VOGEL,

Prof., Dr. phil., Vorsteher des spectralanalytischen und photochemischen Laboratoriums der Kgl. Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.

Mit 194 Holzstichen und 5 Tafeln.

Zweite vollständig umgearbeitete, vermehrte und verbesserte Auflage.

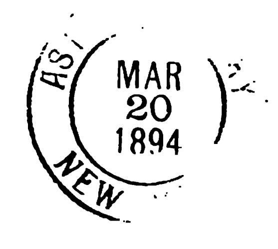
I. Theil:

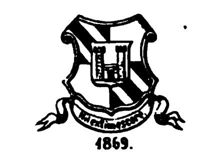
Qualitative Spectralanalyse.

BERLIN.

VERLAG VON ROBERT OPPENHEIM.

1889.





1869.

Vorwort zur ersten Auflage.

Seit dem Jahre 1860, in welchem Bunsen und Kirchhoff ihre erste epochemachende Abhandlung über Spectralanalyse publicirten, haben die spectralanalytischen Untersuchungsmethoden die Aufmerksamkeit aller Naturforscher erregt.

Der analysirende Chemiker benutzte sie sofort zur Nachweisung der kleinsten Mengen von Alkalien und alkalischen Erden, der Astronom zur Bestimmung der Zusammensetzung und Bewegung der Gestirne, der Botaniker und Physiologe zum Studium des Lebensprocesses der Pflanzen und Thiere, der Hüttenmann zur Controlle des Bessemer-Processes etc.

Nachdem die Entdeckungen neuer Elemente mit Hülfe der Spectralanalyse ihren vorläufigen Abschluss gefunden, schien es, als wenn ihre Wichtigkeit für die Chemiker erschöpft sei. Das Interesse der letzteren für diesen Gegenstand nahm eine Zeitlang merklich ab.

Inzwischen entwickelte sich aber ein bereits von Brewster und Gladstone kultivirter Zweig der Spectral-Analyse, der sich die Beobachtung der Absorptionsspectren zur specielleren Aufgabe machte. Angström, Hagenbach, Hoppe-Seiler, Kraus, Valentin u. A. publicirten interessante Daten über die Absorptionsspectra organischer und un-

organischer Körper. Stokes, Sorby, Reynolds u. A. zeigten die Bedeutung der Absorptionsspectralanalyse für die Erkennung gewisser Metallsalze, Untersuchung von Mineralien, Farbstoffen und den Nachweis von Verfälschungen in Arzneien, Getränken und Nahrungsmitteln. In gleicher Richtung arbeitete der Verfasser. Durch Vierordts Bemühungen wurde der Spectralapparat für quantitative Untersuchungen nutzbar gemacht.

Nach und nach wandten die Chemiker ihre Aufmerksamkeit von Neuem dem Gegenstande zu. Bunsen erkannte den Nutzen der Funkenspectralanalyse für die Untersuchung seltnerer Erden, Lecoq de Boisbaudran studirte die Funkenspectren der Metallsalze und entdeckte dadurch das Gallium.

Dank dieser Untersuchungen ist die Spectralanalyse zu einer neuen Zeichensprache geworden, durch welche nicht nur viele unorganische, sondern auch organische Stoffe ihre Gegenwart verrathen und die Veränderungen kundgeben, welche sie unter Einfluss verschiedener Reagentien oder des Lebensprocesses im Pflanzen- und Thierkörper erfahren; sie liefert sichere Resultate in vielen Fällen, wo alle andern analytischen Methoden im Stich lassen; ihre hohe Bedeutung für alle Zweige der reinen und angewandten Naturwissenschaften wächst von Tag zu Tag.

Bis jetzt fehlt es noch an einem Werke, welches die Jünger der Naturwissenschaft in diese neue Zeichensprache einführt und ihm eine eingehende Beschreibung der bis jetzt bekannten Emissions- und Absorptionsspectra und der Hilfsmittel zu ihrer Beobachtung liefert.

Die zahlreichen, trefflichen, populären Werke über Spectralanalyse beschränken sich wesentlich auf Mit-

theilung der grossen mittelst Spectralanalyse gemachten Entdeckungen, die chemischen Lehrbücher auf eine kurze Schilderung der Flammenreactionen der Alkalien, alkalischen Erden und seltneren Metalle; eine genaue Beschreibung der Beobachtungsmethoden enthalten sie selten, noch weniger eine detaillirte Besprechung der Absorptionsspectra. Das vorliegende Werk soll diesem Mangel abhelfen, dem Jünger als Lehrbuch und dem Eingeweihten als Nachschlagebuch dienen. Der Verfasser hat sich, um dasselbe nicht zu sehr auszudehnen, auf die Schilderung der Untersuchung terrestrischer Stoffe beschränkt und diejenigen Spectren, deren Wichtigkeit mehr eine physikalisch-astronomische ist, nur kurz berührt.

Während des Drucks mussten in Folge neuer wichtiger Publicationen erhebliche Textänderungen vorgenommen werden, die freilich nicht immer zwanglos geschehen konnten. Manche daraus sich ergebende Mängel in der Fassung wolle der Leser nachsichtig beurtheilen. Die wichtigsten, nach Druck der einzelnen Kapitel publicirten Beobachtungen sind in den Nachtrag aufgenommen.

Jeder, der sich mit der einschlagenden Literatur beschäftigt hat, weiss, wie schwierig die Sammlung des in drei und mehr Sprachen publicirten Materials ist und wird daher nicht zu streng richten, wenn er hier und da einige Lücken finden sollte.

Die chemischen Eigenschaften der spectralanalytisch zu prüfenden Körper wurden nur insoweit skizzirt, als es der vorliegende Zweck forderte. Nur den Körpern, deren Entdeckung man speciell der Spectralanalyse verdankt, ist eine eingehende Besprechung gewidmet.

Ein ausführliches Sach- und Namen-Register wird die Benutzung des Buches nicht unwesentlich erleichtern.

Ein beträchtlicher Theil der Spectren ist, so weit dieses mit den unvollkommnen Hilfsmitteln der vervielfältigenden Künste möglich ist, naturgetreu abgebildet, bei der Mehrzahl aber die schematische Darstellung gewählt worden, die leichter ausführbar ist, ein zuverlässigeres Bild giebt und nach einem Blick auf Fig. 85 pag. 214 leicht verständlich ist.

Die Verlagshandlung hat kein Mittel gescheut, das Werk zweckentsprechend zu illustriren, wie wohl neben zahlreichen Abbildungen von Apparaten etc. das Vorhandensein von 93 Bildern von Emissionsspectren und 166 Bildern von Absorptionsspectren zur Genüge beweist.

Herrn Professor Dr. Schellen, welcher die Copie einer Tabelle aus seinem grossen Werke „Die Sonne“, und Herrn Professor Dr. v. Vierordt, der die Benutzung seiner als Manuskript gedruckten Brochüre „Anweisung zur Spectrokolorimetrie der Zuckersäfte“ gütigst gestattete, spricht der Verfasser hiermit seinen Dank aus.

Die monirten Druck- und Figurenfehler wolle man mit Rücksicht auf die Entfernung des Druckorts vom Wohnort des Verfassers entschuldigen.

Berlin, im Mai 1877.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Schon seit mehreren Jahren trat die Forderung an den Verfasser dieses Buches heran, eine zweite Auflage desselben in Angriff zu nehmen. Die Ausarbeitung derselben verzögerte sich aber durch wissenschaftliche Arbeiten und Reisen des Autors, um so mehr, als das Buch fast gänzlich von Neuem verfasst werden musste.

Die Spectralanalyse hat seit dem Erscheinen der ersten Auflage grossartige Fortschritte gemacht. Man hat einfache Methoden zum Nachweis der Erden, der Schwermetalle und Metalloide gefunden, so dass jetzt fast die ganze unorganische Stoffwelt dem Gebiete der Spectralanalyse zugänglich gemacht worden ist. Man hat das Gesetz des Zusammenhangs zwischen Stellung der Spectrallinien und dem Atomgewicht entdeckt. Dadurch ist die Spectralanalyse fähig geworden, die höchsten analytischen Aufgaben, d. i. die Bestimmung der Atomgewichte, lösen zu helfen. Noch viel mehr aber hat sich ihr Wirkungskreis in dem Gebiete der organischen Welt erweitert; die Alkohole, die Aether, die Alkaloide sind jetzt erkennbar durch die Spectralanalyse. Diese gewährt sogar Aufschlüsse nicht nur über die Natur, sondern auch über die

Struktur organischer Verbindungen und über ihre Stellung in homologen Reihen. Nicht minder werthvoll sind die neuen Reactionen, welche sie dem Gesundheitschemiker und Nahrungsmittelchemiker liefert.

Dieser grossartige Stoffzuwachs seit Erscheinen der ersten Auflage hat eine erhebliche Ausdehnung dieses Buches nothwendig gemacht und Veranlassung gegeben, dasselbe in zwei gesonderten Bänden als qualitative und quantitative Spectralanalyse erscheinen zu lassen. Der Umfang des I. Bandes wurde aus ökonomischen Rücksichten auf 31 Bogen beschränkt, d. i. 7 Bogen mehr als die die qualitative und quantitative Analyse gemeinschaftlich umfassende erste Auflage!

Die während des Drucks des Werkes publicirten qualitativen Spectralarbeiten, welche im Text nicht alle untergebracht werden konnten, werden als Nachtrag zum I. Bande, dem II. Bande beigegeben werden.

Ganz besondere Schwierigkeiten machte die Herstellung der Figuren. Die Curvendarstellung ist auch hier festgehalten worden; sie ist diejenige, welche am leichtesten und sichersten zum Ziele führt und von allen Darstellungsmethoden die geringsten Fehler zeigt. Nur im Interesse der Anfänger wurde in den ersten Abschnitten des Werkes eine Darstellung durch Schattirung versucht. Hierbei ist die durch Dr. Lohse eingeführte schiefe Schraffirung, welche Verwechselungen von Spectrallinien und Schraffirlinien unmöglich macht, umfangreich in Anwendung getreten (s. Abschn. IV).

Eine farbige Spectraltafel ist diesmal nicht beigegeben worden. Die Herstellung derselben durch Farben-

druck liefert meist unvollkommene, erheblich von der Wahrheit abweichende Resultate (s. § 87), so dass Verfasser wiederholt Veranlassung hatte, vor dem Gebrauch solcher farbigen Tafeln zu warnen. Auch andere Spectroskopisten*) haben auf die unsichere Farbendruckdarstellung verzichtet. Dafür wurde die Zahl der Illustrationen im Text erheblich gesteigert.

Eine durchgreifende Umarbeitung erfuhr das Werk durch Zusammenfassung der Emissions- und Absorptionskennzeichen desselben Stoffs; während in der ersten Auflage noch Emissions- und Absorptionsspectralanalyse getrennt waren. Die dadurch gebotene grössere Uebersichtlichkeit liegt auf der Hand.

Das Kapitel über Spectra der organischen Körper erfuhr ebenfalls eine Umordnung entsprechend dem neuesten Standpunkt der Forschung. Die Ueberfülle des Stoffs nöthigte aber den Verfasser bei Besprechung der chemischen Eigenschaften der Stoffe mit Rücksicht auf den Raum zu erheblichen Einschränkungen.

Besondere Aufmerksamkeit wurde den Methoden zur Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, der Kohlenoxydprüfung etc. zugewendet.

Die Zahl der Druckfehler, für deren Nachweis der Verfasser Herrn Dr. von Knorre dankbar verpflichtet ist, wolle man mit Rücksicht auf den Umstand entschuldigen, dass die Thätigkeit des Verfassers wiederholt durch wissenschaftliche Reisen unterbrochen wurde.

Wie bei der ersten Auflage, so hat Verfasser in erster Linie diejenigen Spectralreactionen besprochen,

*) Z. B. Lecoq in seinen „Spectres lumineux."

welche zur Erkennung der Körper geeignet sind, und die übrigen nur kurz berührt. Eine vollständige erschöpfende Beschreibung aller Spectra in physikalischer Hinsicht lag nicht in seinem Plan.

Möge das Buch in seiner neuen Gestalt neue Freunde finden.

Berlin, im Juli 1888.

H. W. Vogel.

Inhalt.

Seite

Abschnitt I. Instrumentenkunde 1
Cap. I. Von der Brechung des Lichts 1
Cap. II. a) Farbenzerstreuung und Spectrum 20
b) Die Spectralapparate Bunsens und Kirchhoffs 24
c) Geradlinige Spectralapparate 44
Cap. III. Das Beugungsspectrum 66
Abschnitt II. Licht- und Wärmequellen für die Emissions-Spectralanalyse 85
Abschnitt III. Ueber die Eigenschaften der Spectren 103
a) Von den Spectren im Allgemeinen . . . 103
b) Emissionsspectra 108
c) Absorptionsspectra 115
Abschnitt IV. Praktische Spectralanalyse der Alkalien und alkalischen Erden 130
Cap. I. Flammenspectra der bekannteren Alkalien . 130
Cap. II. Flammenspectren der alkalischen Erden . . 144
Cap. III. Spectren der selteneren Alkalien 169
Abschnitt V. Die Spectra der Alkalien und alkalischen Erden in andern Wärmequellen als der Bunsenflamme 181
Cap. I. Spectra des elektrischen Funkens 181
Cap. II. Explosionsspectra 190
Cap. III. Spectra in der Knallgasflamme und im Wasserstoffverflüchtiger 193
Abschnitt VI. Praktische Spectralanalyse der Erden 195
Cap. I. Magnesia und Thonerde 195
Cap. II. Die seltenen Erden 208
Cap. III. Indium und Gallium 222
Abschnitt VII. Spectralanalyse der Schwermetalle und ihrer Verbindungen 227
Cap. I. Schwermetalle, deren Salze charakteristische Flammenspectra liefern 229
Cap. II. Metalle, deren Verbindungen hauptsächlich im einfachen Inductionsfunken charakteristische Spectra liefern 244

Seite

Cap. III. Metalle, deren Verbindungen ein charakteristisches Absorptionsspectrum liefern . . 251
Cap. IV. Praktische Beispiele zur Spectralanalyse von Metallsalzgemengen 273
Cap. V. Verschiedenes über Metallspectra nach Lockyer 275
Cap. VI. Der Bessemerprocess 278
Abschnitt VIII. Die Spectren der Nichtmetalle . . 281
Cap. I. Körper, welche für sich allein verbrannt oder in der Bunsenflamme verflüchtigt, brauchbare Spectra liefern 285
Cap. II. Metalloide, die vorzugsweise charakteristische Funkenspectra liefern 304
Cap. III. Metalloide, welche charakteristische Absorptionsspectra liefern 320
Abschnitt IX. Die Gesetze der Vertheilung der Spectrallinien 326
Abschnitt X. Phosphorescenz- und Fluorescenzspectra 339
Abschnitt XI. Absorptionsspectra organischer Körper 348
Cap. I. Alkohole, Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe 349
Cap. II. Farbstoffe 353
Abth. A. Die künstlichen Farbstoffe 355
I. Anilinfarben 355
II. Phenolfarbstoffe 367
III. Azofarbstoffe 376
IV. Indigo 385
V. Anthracen-Farbstoffe 386
Abth. B. Natürliche Farbstoffe 401
I. Rothe Farbstoffe 401
II. Gelbe Farbstoffe 409
III. Grüne Farbstoffe (Chlorophyll) 412
IV. Natürlicher Weinfarbstoff 425
V. Weinfärbemittel 433
VI. Reine, frisch bereitete Fruchtsäfte 446
Cap. III. Spectralreactionen der Alkaloide 450
Cap. IV. Verschiedene Nahrungs- und Genussmittel . 460
Cap. V. Verschiedene Arzneimittel und Droguen . . 465
Cap. VI. Thierische Stoffe (Blut etc.) 467
Nachtrag 489

Abschnitt 1.

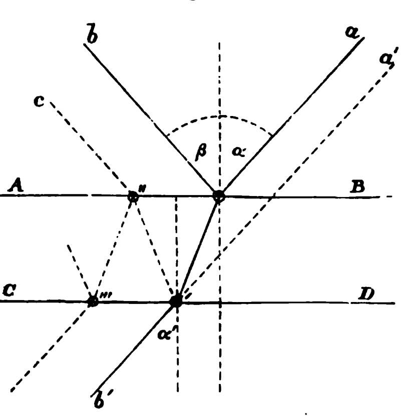
Instrumentenkunde.

Capitel I.

Von der Brechung des Lichts.

§ 1. Reflection, Refraction, Zerstreuung, Absorption. Trifft ein Lichtstrahl a o die Oberfläche eines durchsichtigen Körpers A B unter schiefem Winkel, so gehen verschiedene Veränderungen mit ihm vor; ein Theil des Strahls wird nämlich regelmässig reflectirt, so dass der Winkel α, den der einfallende Strahl mit dem Einfallsloth d. h. mit der Senkrechten im Einfallspunkt o bildet, gleich ist dem Zurückwerfungs- oder Reflexionswinkel β. Dieses regelmässig reflectirte Licht liefert das Spiegelbild, welches jede polirte Glasfläche giebt. Ein anderer Theil des Strahls wird unregelmässig reflectirt d. h. das Licht wird nach allen Richtungen hin zerstreut.

Fig. 1.



Wir sehen daher die vom Strahl getroffene Stelle von allen Seiten, wenn auch nur schwach. Ein dritter Theil des

Strahls o o' geht in den durchsichtigen Körper hinein, dabei wird er jedoch [ausgenommen bei senkrechtem Auffallen] von seiner Richtung abgelenkt oder gebrochen. Ein kleinerer Theil des eingedrungenen Lichts wird aber unregelmässig nach allen Richtungen hin zerstreut; denn man sieht die erleuchtete Glasmasse von allen Seiten.

Der gebrochene Strahl geht entweder als einfacher Strahl weiter bei einfach brechenden Körpern (Glas, Krystalle des regulären Systems) oder er wird in zwei Strahlen gespalten bei doppelt brechenden Körpern (Krystalle der übrigen Systeme).

Nun ist aber kein Medium vollkommen durchsichtig, in Folge dessen wird das durchgehende Licht mehr oder weniger verschluckt oder absorbirt, und zwar um so mehr je dicker die durchstrahlte Schicht ist.

Ein Lichtstrahl, der nach solchen Vorgängen innerhalb eines durchsichtigen Mittels weiter geht, hat desshalb einen Theil seiner ursprünglichen Intensität verloren. Trifft derselbe nun auf eine zweite Begrenzungsfläche des durchsichtigen Mittel C D Fig. 1, so wiederholt sich dasselbe Spiel.

Ein Theil des Strahls o' o'' wird regelmässig reflectirt, ein andrer o' b' wird gebrochen. Daneben wird wieder ein Theil des Lichts zerstreut. Der im durchsichtigen Medium reflectirte Strahl o' o'' erleidet gleiche Veränderungen, ein Theil o'' c tritt gebrochen aus, ein andrer Theil o'' o''' wird reflectirt. Dieser Theil liefert an der zweiten Fläche wiederum einen reflectirten und gebrochenen Strahl und so wiederholt sich das Spiel unendlich oft. Die Intensität des Strahls nimmt jedoch nach mehreren Spiegelungen sehr rasch ab, so dass die dadurch entstandenen Reflexbilder schliesslich für unser Auge nicht mehr wahrnehmbar sind. Durch diese sekundären Reflexionen und Brechungen an der Grenze durchsichtiger Medien entstehen die Nebenbilder, die man bei Plangläsern, Prismen und Linsen oft in unangenehmem Grade bemerkt.

§ 2. **Brechungsgesetz.** Die Ablenkung des Strahls von seinem geradlinigen Wege erfolgt bei der Brechung nach einem einfachen von Snellius entdeckten Gesetz, welches zuerst von Des Cartes publizirt wurde. Errichtet man in dem

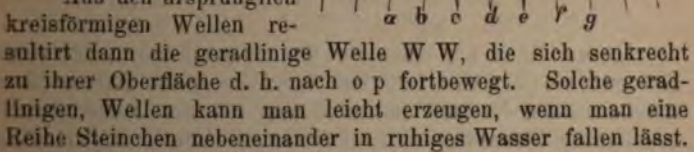
Einfallspunkt O Fig. 2 eine Senkrechte, das Einfallsloth, so nennt man den Winkel x den Einfallswinkel, den Winkel y den Brechungswinkel. Für beide gilt der Satz: Einfalls- und Brechungswinkel liegen in derselben Ebene und die Sinusse derselben stehen in einem constanten Verhältnisse. Dieses Verhältniss des Sinus des Einfallwinkels zum Sinus des Brechungswinkels nennt man den Brechungsexponenten oder Brechungsindex.

Fig. 2.



Nach der Wellenlehre ist jeder Strahl als die Richtung der Fortpflanzung einer Lichtwelle aufzufassen, die in dichteren Medien langsamer, in dünneren rascher sich bewegt. Sind a b c d .... g (Fig. 3) lichterregende Punkte, so pflanzt sich die Wellenbewegung von ihnen aus nach allen Richtungen hin gleichmässig fort.

Fig. 3.

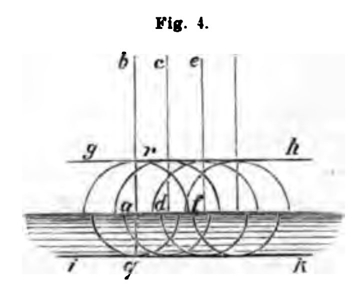


Aus den ursprünglich kreisförmigen Wellen resultirt dann die geradlinige Welle W W, die sich senkrecht zu ihrer Oberfläche d. h. nach o p fortbewegt. Solche geradlinigen, Wellen kann man leicht erzeugen, wenn man eine Reihe Steinchen nebeneinander in ruhiges Wasser fallen lässt.

Trifft die geradlinige Welle Fig. 4 auf eine ihr parallele ebene Oberfläche eines festen durchsichtigen Körpers, so wird ein Theil reflectirt und erzeugt die mit gleicher Geschwindigkeit rückwärtsgehende Welle g h (Fig. 4); ein anderer Theil aber geht in den Körper hinein, jedoch mit geringerer Geschwindigkeit und erzeugt ebenfalls eine geradlinige

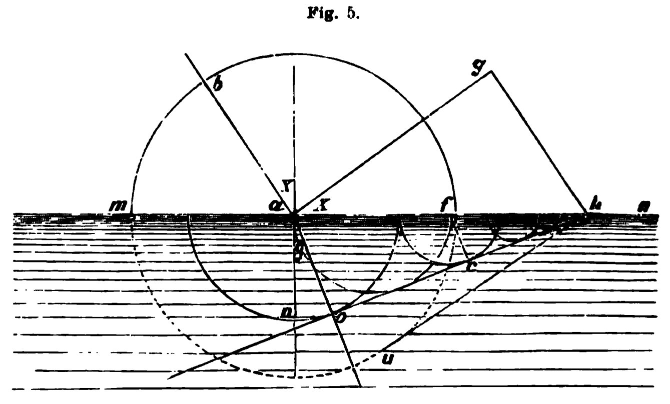
Welle i k, die sich in der ursprünglichen Richtung fortbewegt.

Fig. 4.



Trifft aber eine geradlinige Welle a .... g Fig. 5 schief auf die Oberfläche, so pflanzt sich die Wellenbewegung in dem festen Körper von a aus nicht so weit fort als die Wellenbewegung von g aus in freier Luft, weil eben die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in dem dichteren Medium geringer ist.

Fig. 5.



Nimmt man an, dass die Wellenbewegung in derselben Zeit, wo sie in freier Luft den Weg g h durchläuft, in dem durchsichtigen Medium nur den Weg a o zurücklegt, so ist es offenbar, dass von einem zwischen a und g in der Mitte liegenden Aethertheilchen in derselben Zeit die Bewegung sich einerseits bis f und dann im durchsichtigen Medium bis r fortgepflanzt haben wird. Es resultirt daher in dem Medium eine andere geradlinige Welle o h als Tangente an den Wellenkreisen, die von den sämmtlichen Theilchen der Welle a g nach und nach erregt werden. Diese Welle pflanzt sich in

der Richtung a o fort, während die ursprüngliche in der Richtung a b sich bewegte. Demnach sehen wir, wie aus der Differenz der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in den durchsichtigen Medien eine Richtungsveränderung des Lichtstrahls hervorgeht. Das ist die Brechung. Das Brechungsgesetz lässt sich aus diesen Thatsachen leicht ableiten.

Nach der Construction verhalten sich die Geschwindigkeiten in beiden Medien wie g h zu a o.

Ferner ist der Winkel g a h = x, weil die Schenkel des einen Winkels auf den Schenkeln des andern senkrecht stehen.

Der Winkel a h o aus gleichem Grunde = y, daher $\frac{\sin x}{\sin y} = \frac{\sin \angle g a h}{\sin \angle a h o} = \frac{g h}{a o}$ d. h. der Brechungsexponent ist gleich dem Verhältniss der Geschwindigkeiten. Dieses Geschwindigkeitsverhältniss ist ein constantes.

Wenn die Geschwindigkeit in dem zweiten Mittel kleiner ist, als wie in dem ersten, so wird auch der Brechungswinkel kleiner sein als der Einfallswinkel. Geht jedoch ein Strahl o a Fig. 5 aus einem Medium in ein anderes mit grösserer Geschwindigkeit über, so wird auch der Brechungswinkel x Fig. 5 grösser sein als der Einfallswinkel y. Kennt man den Brechungsindex, so kann man die Grösse des einen Winkels leicht berechnen, wenn man die Grösse des andern kennt, z. B.

$$\frac{\sin x}{\sin y} = n, \text{ daraus folgt } \sin x = n \sin y$$

$$\sin y = \frac{\sin x}{n}$$

Der Brechungsindex ist bei verschiedenen Medien sehr verschieden, z. B. beim Uebergang von Luft in

Wasser	Alkohol	Aether	Schwefelkohlenstoff
1,336	1,374	1,358	1,678

Crownglas	Flintglas	Diamant
1,533	1,639	2,487

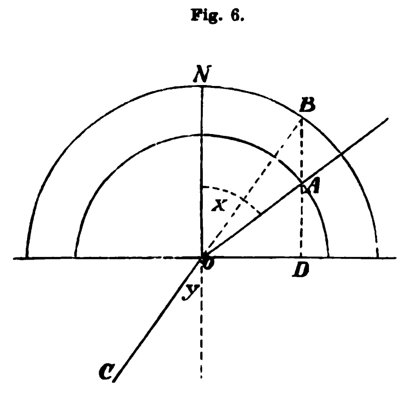
Setzt man für Crownglas den Index n = 1,5 und nimmt man einen Einfallswinkel von 30° an, so ist beispielsweise $\sin x = \sin 30^{0} = 0{,}5$

$\sin y = \frac{\sin x}{n} = \frac{0{,}5}{1{,}5} = 0{,}333$, daraus ergibt sich nach den Sinustabellen $y = 19^{0}\ 30'$.

§ 8. Zeichnung des Ganges eines gebrochenen Strahls. Constructiv findet man die Richtung des gebrochenen Strahls nach Reusch in sehr einfacher Weise.

Man schlage um den Einfallspunkt o (Fig. 6) zwei Kreise, deren Radien im Verhältniss der Geschwindigkeiten stehen, z. B. für Luft und Crownglas in dem Verhältniss 2 : 3, dann ziehe man den einfallenden Strahl o A und ziehe von A eine Parallele zum Einfallsloth o N. Von dem Punkte B, wo diese Parallele den andern Kreis schneidet, ziehe man die Gerade B o. Diese gibt die Richtung des gebrochenen Strahls o C.

Fig. 6.



Die Richtigkeit dieser Construction ergibt sich daraus, dass der Winkel bei A = $\angle$ x und der Winkel bei B = $\angle$ y ist.

$\sin y$ ist aber $= \frac{o\,D}{B\,o}$; $\sin x = \frac{o\,D}{A\,o}$, also $\frac{\sin x}{\sin y} = \frac{B\,o}{A\,o}$

d. i. gleich dem Verhältniss der Geschwindigkeiten.

Will man den Weg eines Strahles kennen lernen, der aus einem der genannten dichteren Medien in ein anderes tritt, z. B. aus Wasser in Glas, so hat man nur den Brechungsindex des zweiten Mittels (Luft zu Glas) durch den Brechungsindex des ersten Mittels (Luft zu Wasser) zu dividiren.

Denn das Brechungsverhältniss ist gleich dem Verhältniss der Lichtgeschwindigkeiten in den genannten Medien $v' : v''$. Setzt man die Geschwindigkeit des Lichts in der Luft $= v$, die Brechungsindices für Luft zu Wasser und Luft zu Glas n' und n'', so ist

$$v = n' v' = n'' v''$$

daher

$$\frac{v'}{v''} = \frac{n''}{n'}$$

§ 4. **Ablenkung.** Die Differenz zwischen den beiden Winkeln x—y d. i. ∠ z in Fig. 2 nennt man Ablenkung. Diese ist um so grösser, je grösser der Einfallswinkel ist und wächst in stärkerem Verhältniss als dieser.

So beträgt für

x = 10° die Ablenkung in Crownglas 2° 35′
x = 20° „ „ „ „ 3° 2
x = 30° „ „ „ „ 4° 14

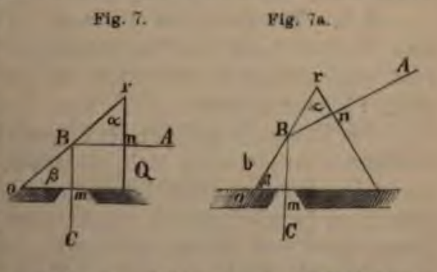
Differenz im ersten Fall 0° 27′, im zweiten 1° 12′.

Noch auffälliger ist die Steigerung der Ablenkung mit zunehmendem Einfallswinkel, wenn der Strahl von Glas in Luft übergeht, wie folgende Tabelle zeigt:

Einfallswinkel im Glas:	Brechungswinkel in Luft:
10°	15° 5
20°	30. 55
30°	48. 40
40°	74. 30.

§ 5. **Totale Reflexion. Vergleichungsprisma.** Fällt ein Strahl parallel der Glasfläche ein, so wird der Einfallswinkel = 90°, dann ist sin x = 1, und der Brechungswinkel $\sin y = \frac{1}{n}$

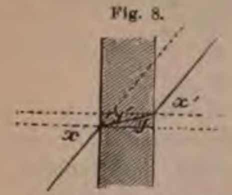
Dieses ist der äusserste Winkel, unter welchem die Brechung vor sich gehen kann. Man nennt ihn den Grenzwinkel. Wenn ein Strahl innerhalb des Glases unter einem Winkel kleiner als der Grenzwinkel auffällt, so tritt er noch aus. Wird aber der Winkel grösser, so ist kein Austritt mehr möglich, der Strahl wird an der Innenfläche des Glases reflectirt. Diese „totale Reflexion“



benützt man bei den Reflexionssprismen d. s. entweder rechtwinklige Prismen (Fig. 7), bei denen die Strahlen durch die Kathetenfläche eintreten, an der Hypothenusenfläche reflektirt werden, um aus der andern Kathetenfläche wieder auszutreten, oder auch Prismen von 60° (Fig. 7a); der Strahl fällt hier schiefer auf die spiegelnde Fläche und wird dann noch vollständiger reflectirt als bei dem Auffallen unter 45°. Denn die Reflexion ist keineswegs total, wie der Name irrthümlich besagt, sondern wächst quantitativ mit dem Einfallswinkel. Solche Prismen benützt man als Vergleichungsprismen beim Spectralapparat, um in den Spalt m das Licht einer seitlichen Lichtquelle zu werfen.

§ 6. **Brechung in Plangläsern.** Ein Planglas ist ein von zwei parallelen Ebenen begrenztes Medium. Fällt auf dasselbe ein Lichtstrahl, so wird derselbe nach dem Gesetz gebrochen $\sin y = \frac{\sin x}{n}$.

Fig. 8.



Fällt er nun auf die zweite Fläche, so ist, da die Lothe parallel sind (Fig. 8), $y' = y$ demnach $\sin y = \sin y'$. Tritt er dann in Luft, so ist wieder $\sin x' = n \sin y'$ demnach $\angle x' = \angle x$; d. h. der Strahl tritt parallel seiner ursprünglichen Richtung aus.

Es findet aber dabei eine seitliche Verschiebung des Strahles statt, die um so grösser ist, je dicker das Planglas und je stärker die Brechung.

Man kann daher aus der Grösse der Verschiebung einen Schluss auf die Grösse der Brechung machen.

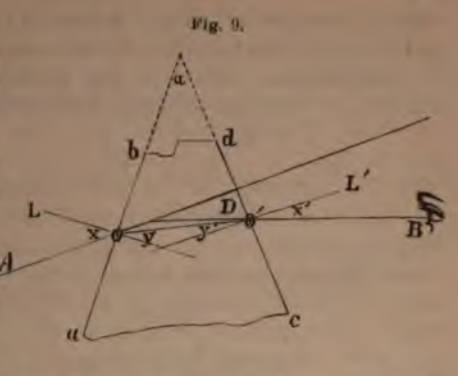
§ 7. **Brechung im Prisma.** Unter Prisma versteht man in der Optik ein durchsichtiges Medium, welches von zwei gegeneinander geneigten ebenen Flächen a b und c d (Fig. 9) begrenzt ist.

Die Kante, in welcher die beiden ebenen Flächen bei hinreichender Ausdehnung sich schneiden, nennt man die brechende Kante, den Winkel α, welchen sie bilden, den brechenden Winkel, eine Ebene senkrecht zur brechenden Kante neant man Hauptschnitt des Prismas.

Fällt ein Strahl A o auf die Fläche eines Prismas (Fig. 9)

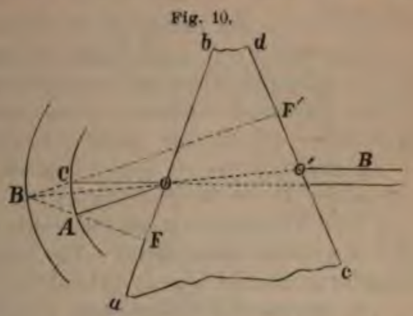
unter einen ∠ x, so kann man dessen Gang leicht verfolgen, er wird nach der Brechung einen ∠ y bilden, der offenbar kleiner ist als x, dann die andere Fläche unter einem ∠ y′ treffen, und nachher das Prisma unter einem ∠ x′ verlassen, der grösser ist als y′.

Fig. 9.



§ 8. **Zeichnung des Gangs eines Strahles durch ein Prisma.** Die Winkel lassen sich durch Construction nach der § 3 gegebenen Anleitung leicht finden. Man schlage zwei Kreise um o Fig. 10 im Verhältniss der Geschwindigkeiten des Lichts in Luft und Prisma, errichte von A, wo Einfallsstrahl und kleiner Kreis sich schneiden, die Senkrechte A F, dann gibt B o die Richtung des Strahls im Glase. Wiederholt man die Construction nach gleichem Princip für den Gang von Glas in Luft, indem man sich die zweite Fläche c d nach o gerückt denkt, so hat man die Senkrechte B F′ zu ziehen. Diese schneidet den kleineren Kreis in C. Die Linie C o gibt dann die Richtung des Strahles nach dem Austritt aus dem Prisma an. Zieht man dazu eine Parallele in o′, so hat man den Weg des gebrochenen Strahles.

Fig. 10.



Den Winkel D (Fig. 9), den der einfallende und gebrochene Strahl mit einander bilden, nennt man die Ablenkung. Befindet sich auf der linken Seite des Prismas ein Gegenstand, auf der rechten das Auge, so sieht letzteres den Gegenstand

nicht da, wo er wirklich ist, sondern **abgelenkt nach der Seite der brechenden Kante des Prismas hin.**

Es bestehen zwischen den genannten Winkeln x u. x' und y u. y' ziemlich einfache Relationen.

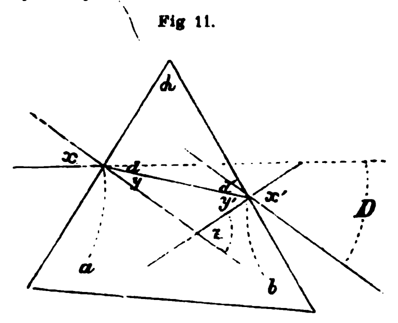


Fig 11.

Zunächst sind nach Fig. 11 $\angle y + \angle y' = Z$ als Aussenwinkel am $\triangle$. $\angle Z$ ferner $= \angle \alpha$, da die Schenkel beider auf einander senkrecht stehen, daher $\angle y + y' = \alpha$.

Die Summe der Brechungswinkel im Glase ist also stets gleich dem brechenden Winkel des Prismas.

Aus der Figur geht ferner hervor, dass $\angle$ d und $\angle$ d' die Ablenkungen sind, die der Strahl bei der ersten und zweiten Brechung erfährt. $\angle$ D ist als Aussenwinkel am Dreieck = der Summe dieser Ablenkungen = d + d'.

Nun ist $d = \angle x - \angle y$, $d' = \angle x' - \angle y'$

daher $D = x + x' - [y + y'] = x + x' - \alpha$.

Die Ablenkung ist gleich der Summe des Ein- und Austrittswinkels, vermindert um den brechenden Winkel des Prismas.

§ 9. Minimum der Ablenkung. Geht der Strahl **symmetrisch** durch das Prisma d. h. senkrecht zu einer Halbirungsebene des brechenden Winkels α, wie in Fig. 11a, so ist $\angle y = \angle y'$, also auch $\angle x = \angle x'$, dann ist $D = 2x - \alpha$ und $y = \frac{\alpha}{2}$.

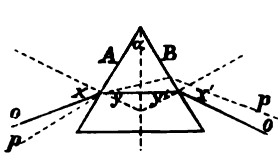


Fig. 11 a.

Die Ablenkung ist am kleinsten, wenn der Strahl das Prisma symmetrisch passirt.

Für den symmetrischen Durchgang ist $y = \frac{\alpha}{2}$, demnach gilt der Satz

$$\frac{\sin x}{\sin \frac{\alpha}{2}} = n$$

Denkt man sich nun $y = \frac{\alpha}{2}$ um eine Grösse d wachsen, so wird der $\angle$ y auf der andern Seite des Prismas um ebensoviel abnehmen denn $y + y' = \alpha$, und ist $y = \frac{\alpha}{2} + d$, so ist $y' = \frac{\alpha}{2} - d$. Dann ist aber auch der Austrittswinkel x' um eine gewisse Grösse kleiner als x. Nennen wir diese q so ist $x' = x - q$. Dem grösseren Brechungswinkel $y + d$ auf der andern Seite entspricht aber ein grösserer Einfallswinkel als x, drücken wir diesen durch $x + q'$ aus so ist nach § 2

$$\frac{\sin x - q}{\sin \frac{\alpha}{2} - d} = \frac{\sin x}{\sin \frac{\alpha}{2}} = \frac{\sin x + q'}{\sin \frac{\alpha}{2} + d.}$$

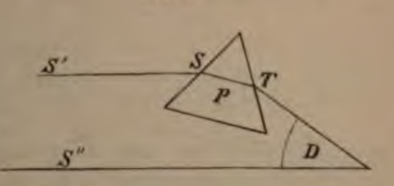
Wächst aber der Brechungswinkel um ein bestimmtes Stück, so wächst der Einfallswinkel in viel stärkerem Masse (s. p. 7). Wächst nach unserer Annahme $\angle \frac{\alpha}{2} - d$ um die Grösse d, so wächst x um die Grösse q, wächst der Brechungswinkel wiederum um d, so wird das Wachsthum des Einfallswinkels grösser als vorher d. h. grösser als q sein, demnach ist q' grösser als q. Nun ist

$$D = x + x' - \alpha = x + q' + x - q - \alpha = 2x - \alpha + q' - q.$$

Der Werth $q' - q$ ist aber positiv, weil q' grösser ist als q, demnach die Ablenkung grösser als bei symmetrischem Durchgang.

Die Stellung des Prisma, in welcher die von einem bestimmten Gegenstand ausgehenden Strahlen dasselbe symmetrisch passiren, also ein Minimum der Ablenkung zeigen, ist leicht zu finden. Ist das Auge in D, das Prima in P und ist S' S. ein von einem fernen Punkt, z.B. einem Stern ausgehender Strahlenbündel, so würde das Auge ohne das Prisma den Stern in der Richtung S S' oder D S'' sehen. Durch das Prisma gesehen erscheint er in der Richtung D T. Dreht man nun das Prisma um eine Linie parallel seiner brechenden Kante, so ändert sich die Position des im Prisma gesehenen Bildes und beim Hin- und Herdrehen findet man leicht die Stellung, wo der Stern im Prisma, dem direkt gesehenen Stern am nächten erscheint. Bestimmt man den Winkel der kleinsten Ablenkung bei D, so lässt sich daraus der Brechungsindex herleiten. Denn für den Fall der Minimalablenkung ist:

Fig. 12.



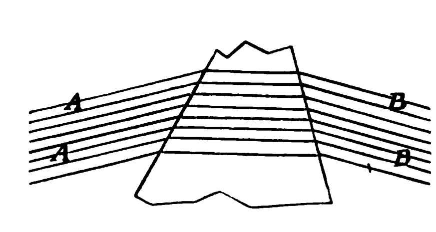
$y = \frac{\alpha}{2}$; $D = 2\,x - \alpha$, also $x = \frac{D + \alpha}{2}$ (s. p. 10)

demnach

$$n = \frac{\sin x}{\sin y} = \frac{\sin \frac{D + \alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}.$$

§ 10. **Brechung paralleler Strahlen.** Fallen Strahlen parallel auf ein Prisma, so treten sie auch parallel wieder aus.

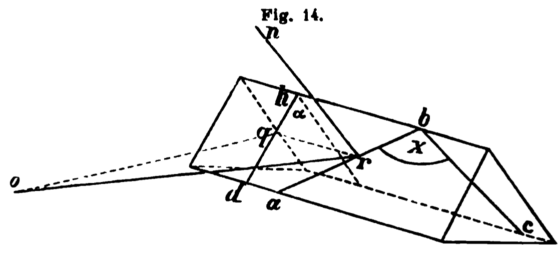
Fig. 13.



Denn dann ist für alle einfallenden Strahlen A A Fig. 13 der Einfallswinkel derselbe, folglich auch der Brechungswinkel, demnach gehen sie parallel im Glas weiter, fallen wieder unter gleichem Winkel auf die zweite Fläche und treten demgemäss auch unter gleichem Brechungswinkel als Parallelbündel B B wieder aus.

§ 11. **Strahlen schief zum Hauptschnitt.** Die bisherigen Sätze gelten nur für Strahlen, die in der Ebene des Hauptschnitts auffallen wie z. B. der vom Punkt o Figur 14

Fig. 14.



ausgehenden Strahlen o q. Nun fallen aber auch Strahlen öfter schief auf ein Prisma, d. h. in einer andern Ebene als der des Hauptschnitts wie z. B. der vom Punkt o ausgehende Strahl o r. Diese werden auch anders gebrochen als die Hauptstrahlen. Man erhält ihre Brechung, wenn man durch

das Einfallsloth r n und den Strahl eine Ebene legt, die das Prisma schneidet. Dann gilt der Winkel x in der Schnittfläche a b c an der brechenden Kante als der brechende Winkel und da dieser grösser ist als der Winkel α im Hauptschnitt, so ist auch die Brechung bei gleichem Einfallswinkel stärker als vorher.

Hieraus erklärt sich folgende Erscheinung: Wenn man eine Fenstersprosse durch ein parallel mit der Sprosse gestelltes Prisma betrachtet, so erscheint sie im Prisma krumm d. h. die Seiten stärker abgelenkt als wie die Mitte. Daher erscheint auch das Bild des Spaltes bei gewöhnlichen Spectralapparaten stets als krumme Linie, ebenso die Spectrallinien.

Für kleine Winkel besteht zwischen Ablenkung und brechendem Winkel eine höchst einfache Formel.

Nach Obigem (p. 10 Fig. 11) ist

$$D = x + x' - \alpha,$$

ferner $\sin x = n \sin y$, und $\sin x' = n \sin (\alpha - y)$.

Bei Winkel unter 10^0 sind aber Sinus und Bogen nahezu gleich. Bleiben demnach die betreffenden Winkel unter diesem Werth, so kann man setzen

$$x = n y \text{ und } x' = n (\alpha - y)$$

dann ist

$$D = n y + n \alpha - n y - \alpha = (n-1) \alpha$$

demnach die Ablenkung dem brechenden Winkel des Prismas proportional.

Für beliebig grosse Winkel ist die Relation zwischen Ein- und Austrittswinkel folgende:

$$\sin x' = n \sin y' = n \sin (\alpha - y) = n (\sin \alpha \cos y - \cos \alpha \sin y)$$

$$\sin y = \frac{\sin x}{n}; \cos y = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 x}{n^2}} = \frac{1}{n} \sqrt{n^2 - \sin^2 x}$$

$$\sin x' = \sin \alpha \sqrt{n^2 - \sin^2 x} - \cos \alpha \sin x.$$

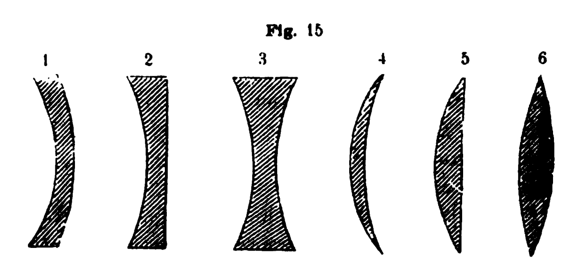
Hieraus kann man jeden Austrittswinkel berechnen, falls der Eintrittswinkel, der Brechungsindex und der brechende Winkel des Prisma's bekannt sind.

§ 12. **Brechung in Linsen.** Linsen sind durchsichtige Medien, die von zwei gekrümmten Flächen (gewöhnlich Kugelflächen) begrenzt sind.

Man unterscheidet Convexlinsen, die in der Mitte dicker sind als am Rande, z. B. 1. 2. 3. Fig. 15, und Concavlinsen, die in der Mitte dünner sind, s. Nr. 4, 5, 6. Fig. 15.

Man unterscheidet ferner biconvexe, Nr. 1 und bi-

Fig. 15



concave, Nr. 4, d. h. von zwei Kugelflächen begrenzte, deren Radien entgegengesetzt liegen, planconvexe (Nr. 2) und planconcave (Nr. 5), bei denen die eine Seite durch eine ebene Fläche begrenzt ist, convexconcave (Nr. 3) und concavconvexe (Nr. 6), bei denen die Radien der Kugelflächen gleiche Richtung haben.

Die Verbindungslinie der beiden Mittelpunkte der begrenzenden Kugelflächen nennt man die Axe der Linse, jede durch die Axe gelegte Ebene einen Hauptschnitt.

Die Brechung in einem solchen Hauptschnitt ist der Brechung in einem Prisma ähnlich. Um den Gang eines Strahles A N (Fig. 18) durch eine Linse zu finden, errichtet man am Einfallspunkt das Einfallsloth N M, welches mit dem Radius der betreffenden Kugelfläche zusammenfällt. Der Strahl geht alsdann den Weg N A′ nach dem gewöhnlichen Brechungsgesetz. In gleicher Weise erfolgt sein Austritt bei N′ Fig. 19 mit Bezug auf das Einfallsloth resp. den Radius N′ M′. Das Resultat ist eine Ablenkung nach der Richtung N′ A″. Die Ablenkung erfolgt demnach ähnlich wie beim Prisma.

Man kann sich eine Linse im Hauptschnitt aus lauter einzelnen Prismenstücken verschiedener brechender Winkel zusammengesetzt denken, wie dieses in der Figur 16 angedeutet ist.

Fällt ein Bündel Strahlen der Axe parallel auf solche Linse, so wird der Strahl a auf das Prisma von stärksten brechenden Winkel treffen, also auch die stärkste Ablenkung erleiden, fällt er auf das mittlere Prismenstück b, dessen brechender Winkel geringer ist, so ist auch die Ablenkung geringer.

Das Resultat ist, dass ein solches Bündel paralleler Strahlen in einem Punkt vereinigt wird, den man den Brennpunkt nennt. Ebenso wird ein Bündel Strahlen die

Fig. 16.

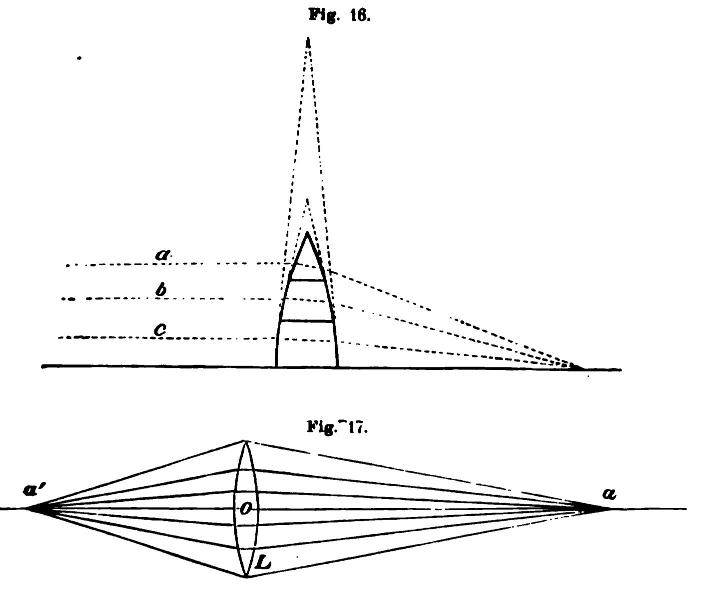


Fig. 17.

von einem leuchtenden Punkt auf der Axe a Fig. 17 ausgehen, wieder in einen Punkt a' vereinigt, falls der Winkel, welchen die Strahlen mit der Axe bilden, gewisse Grenzen nicht übersteigt und die Krümmung der Linsen nur mässig ist. a' nennt man das Bild des Punktes a. Zwischen der Entfernung von a und a' und der Brennweite existirt ein einfaches Gesetz. Ist nämlich die Entfernung des Brennpunktes von der Linse d. h. die Brennweite = p, die Entfernung des leuchtenden Punktes von der Linse = a, die Entfernung seines Bildes = α, so ist

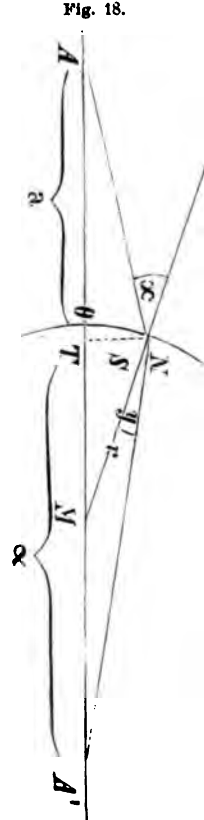
$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{p} - \frac{1}{a},$$

$$\alpha = \frac{a\,p}{a - p}.$$

Diese Formel gilt aber nicht blos für leuchtende Punkte, welche auf der Linsenaxe liegen, sondern auch für solche nahe neben der Axe liegende.

Richtet man daher die Linse auf seinen sehr weit entfernten Gegenstand, so entsteht im Brennpunkte derselben ein verkleinertes verkehrtes Bild desselben. Rückt der Gegenstand der Linse näher, so entfernt sich sein Bild von der Linse. Den Ort desselben kann man leicht durch Construction finden.

Fig. 18.



§ 18. **Linsenbilder.** Die von einem Gegenstand A B Fig. 20 ausgehenden, der Axe parallelen Strahlen gehen alle durch den Brennpunkt p der Linse; die durch den „optischen Mittelpunkt" o der Linse gehenden Strahlen behalten ihre Richtung bei, da in der Richtung der Linien, welche durch diesen Punkt gelegt werden können, die Linse sich wie ein Planglas (p. 8) verhält. Der Durchschnittspunkt der von A, resp. von B ausgehenden Strahlen bestimmt demnach den Ort des Bildes A' B'. Sind die Linse und der Gegenstand parallel, so ist auch das Bild dem Gegenstande parallel wie A B und A' B'. Steht aber der Gegenstand schief zur Linse, so steht auch das Bild schief, aber in entgegengesetzter Richtung wie a b und a' b' Fig. 20.

Diese Linsenbilder nennt man reelle. Das Bild, welches eine Linse von einem Gegenstande entwirft, schwebt in der Luft. Es ist für ein geübtes Auge ohne weitere Hülfsmittel zu bemerken. Um es aber sicher aufzufinden, fängt man es auf einem weissen Schirm oder auf einer matten Glasscheibe auf (wie bei der photographischen Camera).

Alle Gegenstände, die über das *Hundertfache* der Brennweite entfernt sind, bilden sich im Brennpunkte ab; rücken sie näher, so rückt das Bild aus der Brennweite heraus; rücken sie bis in die Entfernung der doppelten Brennweite, so ist das Bild ebenfalls um die doppelte Brennweite entfernt, d. h. genau so weit als der Gegenstand. Rückt der Gegenstand noch näher, so rückt sein Bild über die doppelte Brennweite hinaus und seine Entfernung wird grösser als die Entfernung des Gegenstandes. *Die Grösse des Bildes* richtet sich nach seiner Entfernung von der Linse. Ist dieselbe gleich α, der Abstand des Gegenstandes gleich a, seine Grösse gleich G, so ist die Bildgrösse

Fig. 19.

$$= \frac{\alpha}{a} G = \frac{p}{a - p} G.$$

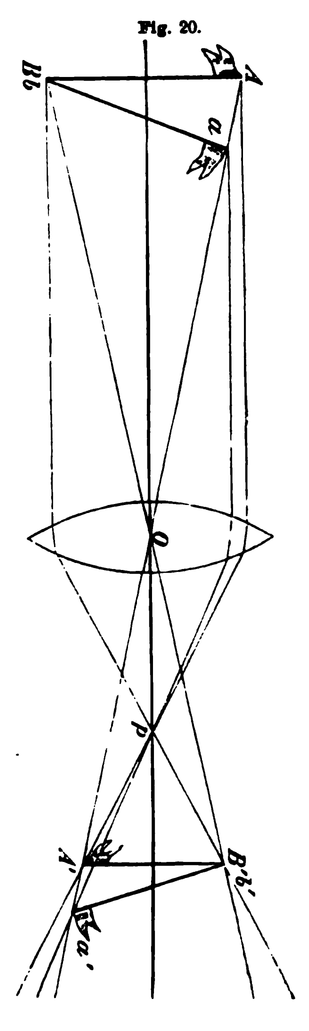
Das Bild wird demnach um so grösser, je näher der Gegenstand rückt.

Ist der Gegenstand *weiter* entfernt, so ist sein Bild *kleiner* als er selbst. Ist die Entfernung beider gleich, d. h. der Gegenstand in der doppelten Brennweite, so ist auch das Bild dem Gegenstand an Grösse gleich.

Je länger die Brennweite der Linse, desto grösser wird bei gleichbleibender Entfernung des Gegenstandes das Bild. Nennt man die Bildgrösse B, so ist

$$B = G \frac{p}{a - p}.$$

Fig. 20.



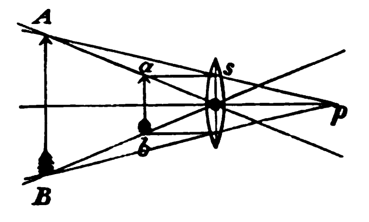
Ist a sehr gross, so kann man p vernachlässigen, dann wird

$$B = G \frac{p}{a},$$

d. h. die Bildgrössen verhalten sich wie die Brennweiten.

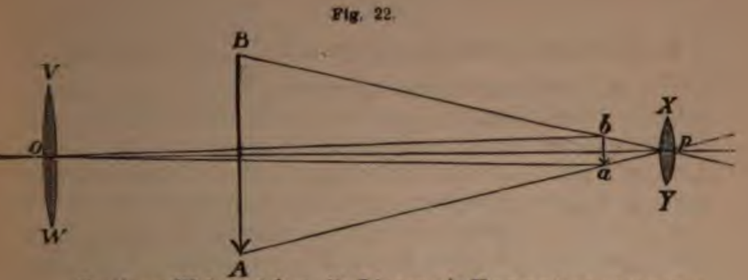
§ 14. Loupen und Oculare. Rückt ein Gegenstand näher als die Brennweite, so liefert er kein reelles, sondern ein ima-

Fig. 21.



ginäres Bild, welches auf derselben Seite der Linse zu liegen scheint. Der von a Fig. 21 ausgehende Strahl a s wird als parallel zur Axe nach der Brechung durch den Brennpunkt gehen, der Strahl a o seinen Weg ungebrochen fortsetzen; beide Strahlen divergiren demnach nach der Brechung und ein nahe p befindliches Auge wird das Bild des Punktes a in dem Kreuzungspunkt A der rückwärts verlängerten Strahlen sehen. Gleiches gilt für den Punkt b. Das Resultat ist dann ein vergrössertes imaginäres aufrechtes Bild A B des kleinen Pfeils a b.

Fig. 22.



In dieser Weise wirken die Linsen als Vergrösserungsgläser oder Loupen.

§ 15. **Das astronomische Fernrohr.** Im Fernrohr werden beide Arten von Linsenbildern, reelle und imaginäre, gemeinschaftlich benützt. Das Objectiv V W Fig. 22 entwirft ein reelles Bild a b des in weiter Ferne befindlichen Gegenstandes. Das Ocular X Y zeigt dem dahinter befindlichen Auge ein vergrössertes imaginäres Bild A B.

Nun ist aber für ein hinter der Linse befindliches Auge das imaginäre Bild nicht in jeder Entfernung sichtbar, sondern nur, wenn es sich in der Weite des deutlichen Sehens befindet. Diese ist aber bei verschiedenen Menschen verschieden. Desshalb ist das Ocular am Fernrohr zum Hineinschieben und Ausziehen eingerichtet, damit man dasselbe in diejenige Entfernung bringen kann, welche der Weite des deutlichen Sehens entspricht.

Die Bilderzeugung durch Linsen geht jedoch nur unter gewissen Bedingungen regelmässig vor sich, nämlich

1) dass die Strahlen nahe bei der Axe der Linse einfallen, 2) dass sie nur kleine Winkel mit der Axe bilden, 3) dass sie einfarbig sind, d. h. alle denselben Brechungsindex besitzen.

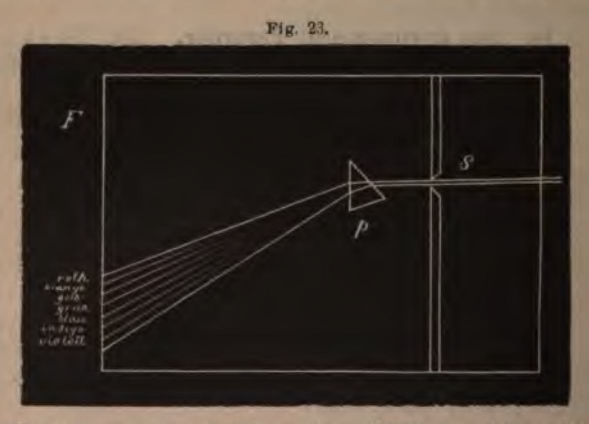
Diesen Bedingungen kann nur theilweise Genüge geleistet werden, und daraus ergibt sich dann eine Reihe von Linsenfehlern, wie die sphärische und chromatische Abweichung. Die erstere macht sich bei „Randstrahlen" in störender Weise geltend. Die letztere wird im nächsten Capitel erörtert werden.

Capitel II.

a. Farbenzerstreuung (Dispersion) und Spectrum.

§ 16. **Entstehung des Spectrums.** Im vorigen Capitel haben wir angenommen, dass das Licht nur einen einzigen Brechungsindex für ein und dasselbe Medium aufweise. Diese Annahme gilt nicht für das weisse Licht. Dieses besteht aus einer Folge von Strahlen, welche durch die Brechbarkeit und Farbe wesentlich von einander verschieden sind. Fällt daher ein Strahl weissen Lichts auf ein Prisma, so erleidet er nicht allein eine Ablenkung, sondern auch eine Spaltung

Fig. 23.



oder Zerstreuung; er wird in einen Fächer farbigen Lichtes aufgelöst, der aus den allmählich in einander übergehenden Farben Violett, Dunkelblau, Hellblau, Grün, Gelb, Rothgelb, Roth besteht, indem diese verschieden farbigen Strahlen verschiedene Brechungsindices besitzen. Violett wird am stärksten gebrochen, Roth am wenigsten.

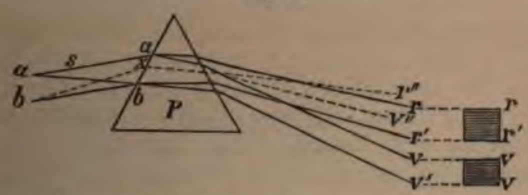
Man sieht desshalb bei jedem durchsichtigen prismatischen Körper ein Farbenspiel und die Gegenstände, welche man durch ein Prisma betrachtet, erscheinen wie mit farbigen Säumen umgeben.

Um diese Zerstreuung oder Dispersion des Lichts rein zu beobachten, benutzte man früher ein dunkles Zimmer, in dessen Laden man einen sehr schmalen Spalt s Fig. 23

anbrachte, durch den ein Sonnenstrahlenbündel mit Hülfe eines Spiegels geworfen wurde. Dieses fiel auf ein dem Spalt parallel gestelltes Prisma p, welches den oben erwähnten Farbenfächer erzeugte. Auf einen Schirm F projicirt stellt sich derselbe als farbiger Streifen dar, Spectrum genannt, das zuerst von Newton studirt und von ihm in sieben Farben eingetheilt wurde, die bereits oben genannt sind.

§ 17. **Unreinheit des Spectrums.** Fällt ein Strahlenbündel von merklicher Breite a b Fig. 24 auf das Prisma, so kommen Strahlen vor, die unter ungleichem Winkel auf das Prisma fallen, wie a a und der in der Fig. 24 punktirte

Fig. 24.



b x; jeder dieser Strahlen erzeugt sein Spectrum r v und r″ v″, deren Farben sich aber mit einander vermischen und in dieser Vermischung wieder Weiss erzeugen. Man sieht daher statt des Spectrums nur einen weissen Fleck mit farbigen Säumen.

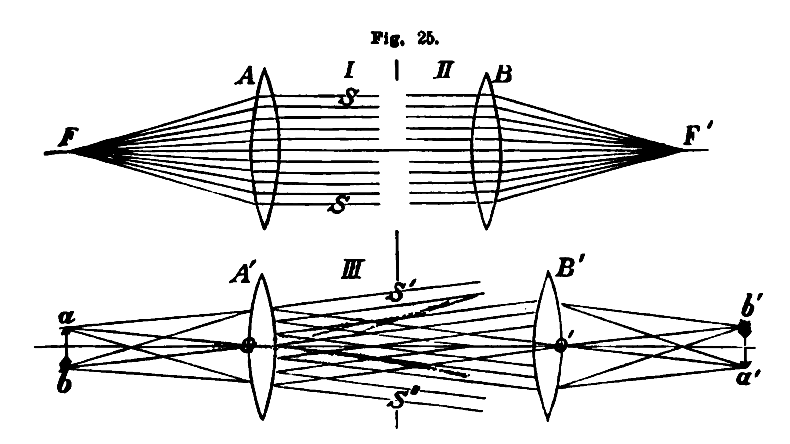
Ein besseres Farbenbild entsteht, wenn die auffallenden Strahlen parallel sind. Fallen Strahlen gleicher Brechbarkeit unter sich parallel auf ein Prisma, so treten sie auch als parallele Bündel wieder aus (siehe § 10).

Sind demnach a a und b b Fig. 24 parallele Strahlen, so werden sie rothe Strahlen r r′ liefern, die unter sich parallel sind, ebenso parallele violette v v′. Sind Roth und Violett die einzigen Farben, die im auffallenden Licht enthalten, so erhält man auf einen bei r v′ aufgestellten Schirm ein reines violettes und ein reines rothes Farbenbild, die von einander durch einen Zwischenraum r′ v geschieden sind.

§ 18. **Erzielung reiner Spectren und Princip des Spectralapparates.** Parallelität der auffallenden Strahlen ist somit zur Erzielung reiner Farbenbilder nothwendig.

Man erreicht diese Parallelität durch Verengerung

Fig. 25.



des Spalts und durch grosse Entfernung desselben vom Prisma. Die vom Spalt ausgehenden Strahlen fallen dann unter so kleinem Winkel auf das Prisma, dass sie annähernd als parallel gelten können.

Diese Vorrichtung erfordert aber sehr viel Raum.

Viel einfacher lässt sich ein Bündel paralleler Strahlen mit einer Sammellinse herstellen. Parallel der Axe der Linse auffallende Strahlen S S′ Fig. 25 I werden im Focus F der Linse vereinigt. Umgekehrt werden vom Brennpunkt ausgehende Strahlen von der Linse so gebrochen, dass sie parallel austreten.

Befindet sich im Brennpunkt F statt des Punktes ein heller Gegenstand, z. B. ein Pfeil, so erzeugt jeder Punkt derselben, z. B. a und b (Fig. 25 III), einen Strahlenkegel, der als Parallelbündel S′ S″ in der Richtung der Linien, welche von den betreffenden Punkten a b durch den optischen Mittelpunkt O gezogen werden können, aus der Linse tritt. Die von dem im Focus F befindlichen Punkte der Linie ausgehenden Strahlen erzeugen selbstverständlich ein Strahlenbündel parallel der Linsenaxe wie in Fig. 25 I. (Dasselbe ist, um die Klarheit der Figur nicht zu stören, in Fig. 25 III weggelassen.)

Steht demnach statt des Pfeils a b der oben erwähnte

erleuchtete Spalt im Focus, so wird die Linse von diesem parallele Strahlenbündel S S′ S″ Fig. 25 III entwerfen.

Diese Herstellungsweise paralleler Strahlenbündel macht eine weite Entfernung des Spalts vom Prisma entbehrlich. Der Spalt S braucht nur um die Brennweite der Linse von derselben entfernt zu sein. Der Optiker Simmes war der erste, der eine Linse zur Herstellung paralleler Strahlenbündel für diesen Zweck benutzte. Es geschah dieses im Jahre 1830. Den feinen Spalt hatte Wollaston schon im Jahre 1814 eingeführt.

Setzt man hinter die Linse Fig. 25 III ein dem Spalt paralleles Prisma, so geht die oben erwähnte Farbendispersion vor sich wie in Fig. 24. Aus dem Strahlenbündel wird ein Farbenfächer und jede Farbe erzeugt ein Parallel-Bündel von Strahlen von der Breite S S des aus der Linse A tretenden Strahlenbündels Fig. 25 I.

Ist der Spalt nur von rothem und violettem Licht erleuchtet, so entstehen zwei getrennte und desshalb reine Farbenfelder r r′ und v v′ Fig. 24. Befinden sich aber in dem vom Spalt ausgehenden Lichte Strahlen jeder Brechbarkeit, so erhält man von den Strahlen a a und b b Fig. 24 Spectren r v und r′ v′, die zum Theil übereinander greifen.

Die genannten Vorrichtungen reichen demnach zur Erzielung eines reinen Spectrums noch nicht hin.

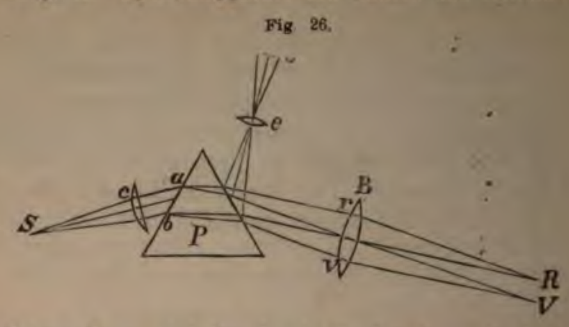
Man erhält jedoch sofort ein reines Spectrum, wenn man eine Sammellinse in den Gang der farbigen Strahlen einschaltet. Wie oben bemerkt, liefert eine Sammellinse B von einem parallel auffallenden Strahlenbündel ein Bild im Brennpunkte F′ (Fig. 25 II).

Stehen sich nun zwei solcher Linsen A′ und B′ gegenüber wie in Fig. 25 III, und befindet sich in dem Brennpunkt der einen ein Pfeil a b, so liefert die zweite Linse durch Vereinigung der parallel auffallenden Strahlenbündel im Focus ein verkehrtes Bild des Pfeils a′ b′.

Ganz analog dem Pfeil verhält sich auch eine an seiner Stelle befindliche hellleuchtende Linie, z. B. ein feiner Spalt (s. Fig. 28 p. 26), durch den Strahlen fallen.

Stellt man demnach eine Linse B Fig. 26 auf f. S. hinter

Fig 26.



das Prisma P, so wird das durch die Brechung im Prisma erzeugte rothe Parallelstrahlenbündel in R das Violette in V vereinigt und statt breiter Farbenflecke wie in Fig. 24 bilden sie jetzt feine Linien d. h. Bilder des Spalts S. Ebenso erzeugt die Linse B von den andersfarbigen Strahlenbündeln Lichtlinien im Brennpunkte und diese bilden, sich dicht neben einander lagernd, zwischen R und V das reine Spectrum.

Das Spectrum ist demnach weiter nichts als eine Reihe neben einander liegender Linsenbilder des erleuchteten Spaltes.

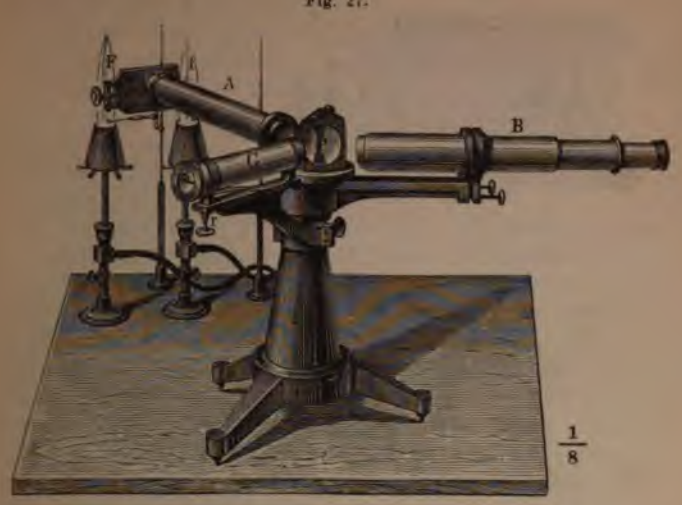
b. Die Spectralapparate Bunsen's und Kirchhoff's.

§ 19. **Objectives und subjectives Spectrum. Der Spectralapparat.** Das Bild eines Spectrums, welches die Linse B Fig. 26 entwirft, kann entweder auf einem Schirm aufgefangen werden (objectives Spectrum) oder durch eine Loupe (s. Fig. 21) betrachtet werden, welche das Spectrum erheblich vergrössert zeigt. So entsteht der gewöhnliche Spectralapparat Fig. 27 von Bunsen. P ist das Prisma; das Rohr A trägt an seinem äussern Ende den Spalt, durch welchen das Licht der Flamme F dringt. Die Linse zum Parallelmachen der Strahlen, welche in Fig. 26 mit C bezeichnet ist und Collimatorlinse genannt wird, befindet sich an der dem Prisma zugekehrten Seite des Rohrs A. B Fig. 27 ist das Fernrohr. Die Linse B aus Fig. 26 befindet sich bei dem Fernrohr des Spectralapparats an dem dem Prisma zugekehrten Ende, die Loupe oder das Ocular an dem andern.

Das kleine Spectralbild entsteht innerhalb des Rohrs B Fig. 27. Die Loupe lässt sich mehr oder weniger weit aus-



Fig. 27.



ziehen, damit Kurz- und Weitsichtige das Bild für ihr Auge scharf einstellen können. Die Vergrösserung ist bei gewöhnlichen Spectralapparaten etwa achtfach.

Ein solches durch die Loupe vergrössert gesehenes Spectrum nennt man ein subjectives Spectrum.

Die Brechung durch ein Prisma genügt aber nicht immer, um ein hinreichend langes Spectrum zu entwerfen. Es müssen dann zwei oder mehrere Prismen zu Hülfe genommen werden, wie in Kirchhoff's Apparat zur Bestimmung der Sonnenlinien (Fig. 30 p. 27).

Für chemische Versuche reicht der kleine Apparat mit einem Prisma Fig. 27 vollständig aus.

Der Spalt des Collimatorrohres A ist in Fig. 28 auf folgender Seite abgebildet.

Die jetzt üblichen Spalte bestehen aus Schneiden von Stahl oder Messing. Die linke Seite des Spalts ist fest, die rechte lässt sich mit Hülfe einer Schraube nähern oder entfernen und dadurch den Spalt enger oder weiter machen. Diese Vorrichtung rührt von „s'Gravesand" her. Nothwendig ist, dass der Spalt genau im Brennpunkt der Linse stehe. Um



Fig. 28.

ihn einstellen zu können, sitzt derselbe an einem besondern Rohr, das sich in der Collimatorröhre hin- und herschieben lässt.

Wie man die Stellung im Brennpunkt findet, soll weiter unten angegeben werden. Besser ist es, wenn der Optiker diese Stellung ein für allemal fixirt; denn die Verschiebbarkeit des Spalts ist nur Veranlassung, dass ungeübte Hände den Apparat leicht in Unordnung bringen.

§ **20. Discontinuirliche und continuirliche Spectra.** Nimmt man an, der Spalt S werde nur von gleichfarbigem homogenen Licht. z. B. dem gelben Licht einer durch eine Sodaperle gefärbten Bunsenflamme Fig. 29 getroffen, so wird sich hinter der zweiten Linse ein Bild des Spaltes in demselben homogenen Lichte bilden.

Fällt rothes Licht auf, so findet sich hinter der zweiten Linse eine rothe Lichtlinie, die aber nicht so stark abgelenkt erscheint als die gelbe. Fällt zweifarbiges Licht auf, wie z. B. aus einer mit Soda und Lithium-Salz gefärbten Flamme, so erhält man zwei getrennte Lichtlinien, eine rothe weniger und eine gelbe stärker abgelenkte. Tritt noch violettes Licht hinzu, so bildet sich eine violette Lichtlinie, die noch stärker abgelenkt ist. Alle diese Linien sind durch dunkle Zwischenräume geschieden, sie bilden ein unterbrochenes oder discontinuirliches Spectrum. Ein ununterbrochenes Spectrum entsteht erst dann, wenn Strahlen aller Brechbarkeiten, die zwischen Roth und Violet möglich sind, auf den Spalt fallen, wie z. B. beim Lampenlichte oder elektrischen Licht.



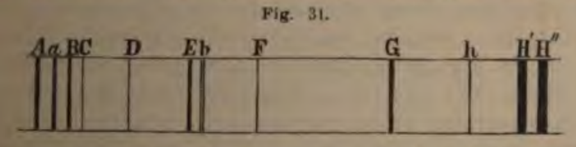
Fig. 29.

Fig. 30.



§ 21. **Das Sonnenspectrum.** Beim Spectrum des Sonnenlichts zeigen sich zahlreiche dunkle Unterbrechungen in Gestalt von feinen dunklen Linien, den Fraunhofer'schen Linien, indem Strahlen gewisser Brechbarkeit im Sonnenlichte fehlen. Diese Linien sind es, welche für die Spectralanalyse eine grosse Wichtigkeit erlangt haben. Es gibt deren tausende. Die auffallendsten derselben hat Fraun-

Fig. 31.



hofer mit den Buchstaben A a B C D E b F G h H' und H'' bezeichnet, sie sind in Figur 31 abgebildet.

A und B liegen im Roth, C im Orange, D im Gelb, E im Grün, F im Blau, G im Indigo, H im Violet.

A und a im Roth sind dicke Linien, die nur im directen

Sonnenlichte sichtbar sind, B ist weniger stark; C im Orange und D im Gelb sind feine Linien. D erscheint bei starker Dispersion, z. B. bei Anwendung zweier Prismen doppelt. E im Grün ist eine mässig starke Linie, b im Grün erscheint in kleinen Instrumenten doppelt, F im Blau als eine einfache, G als sehr dicke Linie mit vielen Nebenlinien, h im Violett als feine schwarze Linie, die beiden H′ H″ an der Grenze des sichtbaren Spectrums im Violett als dicke Doppellinie mit verwaschenen Rändern. Zwischen diesen Linien sind noch viele andere weniger charakteristische sichtbar.

Die Brechungsexponenten der wichtigsten Sonnenlinien sind:

Substanz	B	C	D	E	F	G	H
Flintglas	1,627	1,629	1,635	1,642	1,648	1,660	1,671
Crownglas	1,525	1,526	1,529	1,533	1,536	1,541	1,546
Wasser	1,330	1,331	1,333	1,335	1,337	1,341	1,344

§ **21a. Ultraviolette und ultrarothe Strahlen.** Die sichtbaren Linien und Farben stellen aber nur einen Theil des Sonnenspectrums dar. In der That gibt es aber noch jenseits des Violetts Strahlen, die stärker brechbar sind als letzteres und dem Auge schwer, aber für die photographische Platte leichter wahrnehmbar sind. Eine solche, dem Spectrum exponirt, gibt zahlreiche Linien jenseits H und hat man diese ebenfalls mit Namen bezeichnet. Man begreift diese unsichtbaren Strahlen zusammen unter dem Namen der ultravioletten; sie werden von Crown-Glas stark, von Flintglas theilweise absorbirt, aber sehr gut von Quarzprismen durchgelassen, so dass letztere zur Beobachtung derselben am geeignetsten sind. Nach Helmholtz sind diese angeblich unsichtbaren Strahlen mit lavendelgrauer Farbe für das Auge sichtbar, wenn man die blendenden helleren Theile des Spectrums vom Gesichtsfelde ausschliesst. Deutlich sichtbar treten sie hervor, wenn man einen fluorescirenden Körper in den ultravioletten Theil eines objectiven Spectrums hält, z. B. Uranglas, saures Chinisulfat u. dgl. Solche Körper leuchten im violetten und ultravioletten Licht in den Farben niederer Brechbarkeit, die dem

nge sichtbar sind, z. B. Grün oder Blau und machen da-
rch den ultravioletten Theil mit allen Linien kenntlich.
as Licht des Magnesiums und Aluminiums ist noch reicher
n ultravioletten Strahlen als das der Sonne (s. u. Spectren
er Metalle).

Auch jenseits der Linie A im Roth existirt noch unsicht-
ares Licht, das Ultraroth genannt wird und sich dadurch
enntlich macht, dass eine lineare Thermosäule in jenem
unkeln Theil höhere Wärmewirkungen offenbart als im sicht-
aren Spectrum. Auch hier sind Linien, d. h. Stellen nied-
igster Wärmewirkung erkannt worden.

Das ultraviolette Sonnenspectrum zeigt eine Länge, die
ie des sichtbaren Spectrums erheblich übertrifft. Das ultra-
rothe Licht wird am besten von Steinsalz durchgelassen und
gibt mit Steinsalzprismen ein unsichtbares Spectrum, das un-
gefähr ebenso lang ist als das sichtbare. Flintglas, Crownglas
und noch mehr Wasser absorbiren das Ultraroth sehr stark.

§ 22. **Einstellung der Spectroskope.** Nachdem wir in
den vorigen §§ die Einrichtung der Spectroskope näher
kennen gelernt haben, ist die Handhabung derselben nicht
schwer. Bedingung ist 1) dass der Spalt im Brenn-
punkt der Collimatorlinse stehe, damit die Strahlen parallel
aus der Collimatorlinse treten und 2) dass die mittleren
Strahlen, d. h. die grünen das Prisma im Minimum der Ab-
lenkung passiren; denn dann gehen auch die übrigen Strahlen
annähernd symmetrisch durch das Prisma und bei diesem
Durchgang zeigen sich Linien am schärfsten. Bei gewöhn-
lichen Spectralapparaten ist das Collimatorrohr A unverrück-
bar. Die richtige Lage des Prismas zu demselben ist durch
einen Metallwinkel auf dem Postament des Prismas angegeben.
Das Fernrohr ist dagegen um eine senkrechte, in der Mitte
des Fusses liegende Axe drehbar.

Behufs Einstellung des Spalts schraubt man das Fern-
rohr B heraus und richtet es auf einen sehr weit entfernten
terrestrischen Gegenstand, z. B. einen Thurm, einen Baum
und stellt das Ocular so, dass man das Bild am schärfsten
sieht; dann ist das Fernrohr für parallele Strahlenbündel ein-
gestellt. Nachher schraubt man das Fernrohr wieder ein und
setzt eine mit kohlensaurem Natron gelb gefärbte Flamme F

Fig. 29 vor den Spalt, dreht das Fernrohr, bis man die gelbe „Natriumlinie" sieht und schiebt dann den Spalt mit seinem innerhalb A sitzenden Rohre hin und her, bis die Natriumlinie vollkommen scharf erscheint, d. h. geradlinige, scharf begrenzte (nicht verschwommene) Kanten hat.

§ 23. **Die Scala.** Hat man in der vorher angegebenen Weise den Spalt eines Spectroskops scharf eingestellt und lässt irgend ein Licht axial auf denselben fallen, so sieht man im Fernrohr das Spectrum desselben, welches entweder continuirlich (wie beim Lampenlicht), oder durch helle oder dunkle Linien unterbrochen sein kann.

Die Erfahrung zeigt aber, dass jedes Element als glühender Dampf seine eigenthümlichen Linien gibt, die sich bei aller Aehnlichkeit in der Farbe durch ihre Brechbarkeit bestimmt unterscheiden, d. h. durch ihre Stellung im Spectrum.

Man kann nun die Lage dieser Linien ungefähr nach ihrer Farbe bestimmen. Da jedoch viele Stoffe Linien ähnlicher Farbe geben, kann die Farbe nicht allein zur Unterscheidung der Lage der Linien hinreichen. Es ist leicht ersichtlich, dass, wenn das Spectroskop immer in derselben Ordnung, d. h. Fernrohr und Collimatorrohr zum Prisma genau in derselben Lage bleiben, jede Farbe oder jedes Strahlenbündel bestimmter Brechbarkeit immer an derselben Stelle zu finden sein wird. Es kommt nur darauf an, diese Stelle genau bestimmen zu können.

Hierzu bedient man sich einer photographirten Scala, die nichts weiter ist als eine Verkleinerung nach einer gewöhnlichen Millimeterscala. Die Striche sind durchsichtig, der Grund ist dunkel. Behufs Herstellung einer solchen nimmt man eine gedruckte Meterscala, etwa 260 Millimeter lang, in $^1/_{10}$ natürlicher Grösse photographisch auf. Das so erhaltene Negativ wird zugeschnitten und in das Scalenrohr C bei s Fig. 27 eingesetzt. Eine vor s gestellte Lampe dient zur hellen Erleuchtung der Scala. Dieselbe steht gerade wie der Spalt im Brennpunkt einer Linse e (Fig. 26), welche in dem Rohre C Fig. 27 sitzt.

Die aus der Linse e Fig. 26 tretenden Strahlen fallen auf die Hinterfläche des Prismas, hier werden sie gespiegelt und in das Fernrohr B Fig. 27 geworfen, falls das Scalen-

rohr zum Fernrohr richtig steht.*) (Die gespiegelten Strahlen fehlen in Fig. 26.)

Im Fernrohr sieht man also durch Brechung das Spectrum, durch Reflexion die Scala und beide Bilder decken sich, wenn Spalt und Scala genau im Focus ihrer betreffenden Collimatorlinse stehen. Die Einstellung der Scala erfolgt ebenso wie die Einstellung des Spalts, d. h. man dreht Fernrohr und Scalenrohr so, dass man im ersteren die Scala durch Spiegelung auf der Prismenfläche sieht; dann schiebt man die Scala mit ihrem Auszugsrohr hin und her, bis sie vollkommen scharf erscheint. Selbstverständlich muss das Fernrohr vorher auf Unendlich eingestellt sein. Die die Scala erleuchtende Lampe muss natürlich der Drehung des Rohrs C folgen.

Man kann sich leicht überzeugen, ob das Bild des Spalts (das Spectrum) mit dem Bilde der Scala genau zusammenfällt. Man braucht nur vor dem Ocular des Fernrohrs den Kopf seitlich hin uud her zu bewegen. Das Bild der Scala und des Spalts (der zu dem Zweck mit gelbem Licht erleuchtet wird) dürfen sich dann nicht gegeneinander bewegen.

Bei gewöhnlichen Spectralapparaten thut man gut, die scharfe Einstellung von Spalt- und Scalenrohr ein für allemal vorzunehmen und dann die richtige Stellung von Spalt und Scala auf dem Auszug des Rohrs zu markiren.

Ebenso kann dann die Lage des Scalenrohrs C Fig. 27 (dieses ist um das Stativ des Apparats drehbar) fixirt werden. Ein drehbares Fernrohr und ein ausziehbares Ocular genügt dann, den Apparat für alle Zwecke und für jedes Auge (kurz- oder weitsichtig) brauchbar zu machen. Besser wäre es, die Optiker fixirten Scalenrohr und Spaltrohr und die Lage von Scala und Spalt ein für allemal, dann würden diese nicht so oft in Unordnung gerathen, wie es thatsächlich durch Verschulden optisch unkundiger Praktikanten geschieht. Mittelst Schraube r Fig. 27 stellt man die Scala höher oder tiefer.

Sind Fernrohr, Spaltrohr und Scalenrohr beweglich, so

---

*) Es ist selbstverständlich, dass ein Theil dieser Strahlen aus dem Scalenrohr auch in das Prisma dringt. Hier treffen sie aber die Hinterfläche P desselben (Fig. 26), welche geschwärzt ist und die Strahlen absorbirt.

muss man ein Mittel besitzen, dieselben auf eine genau kennbare feste Position zurückzuführen. Dieses besteht in der Anwendung einer gelben Sodaflamme. Man setzt diese vor den Spalt, nachdem das Prisma seine normale Lage erhalten hat und dreht das Fernrohr und Spaltrohr so, dass das gelbe Spaltbild ein wenig links von der Mitte des Sehfeldes erscheint. Schraubt man dann den Spalt auf und zu, so bemerkt man, dass sein Bild eine feste und eine bewegliche Kante hat. Man bringt nun durch Drehung des Scalenrohrs die Scala in's Gesichtsfeld und stellt diese so, dass die feste Kante des gelben Spaltbilds mit einer bestimmten Zahl zusammenfällt. Bunsen stellte sie auf Zahl 50.

Bei neueren Spectralapparaten pflegt man sie auf 100 zu stellen. Am besten wäre es, die Stellung der Natronlinie mit 0 und die Linien nach Roth hin mit —, die nach Blau hin mit + zu bezeichnen. Man führt die Ablesungen anderer Linien stets auf Natron als Ausgangspunkt zurück, indem man sagt, für Natron = 50 ist die Kalilinie β = 15 etc. etc. Die Ablesung einer Scala ist aber nicht unmittelbar gültig für die Scala eines andern Spectroskops. Sind dieselben aus einer Werkstatt, so ist zuweilen zwar Uebereinstimmung vorhanden, falls die Brechungsverhältnisse von Prismen derselben Glassorte constant bleiben.

Für Instrumente verschiedener Werkstatt finden sich jedoch starke Differenzen. So gibt Bunsen, wenn Natronlinie auf 50° steht, für Kaliflamme die Linien 16,5 u. 152 an.

In alten Apparaten von Schmidt und Haensch finden sich die Kalilinien dagegen auf 15 und 185. Andere Instrumente liefern wieder andre Zahlen. Wir werden weiter unten sehen, wie man die Scalenangaben verschiedener Instrumente vergleichen kann.

Wie oben bemerkt, kommen Spectralapparate leicht in Unordnung und machen ein erneutes Einstellen nöthig. Desaga in Heidelberg hat desshalb Scalenrohr und Collimatorrohr mit festen Marken versehen, welche den richtigen Stand der Scala und des Spalts anzeigen, das Prisma ist in einer Büchse eingeschlossen, die Nebenlicht abhält. Am Scalenrohr sitzt eine Gasflamme, welche der Drehung des

Fig. 32.



Rohrs folgt. Eine ähnliche Construction führen jetzt auch Schmidt & Hänsch.

§ 24. **Von den Nebenbildern.** Jeder Spectralapparat zeigt, namentlich wenn das Prisma unverhüllt ist, ausser dem Spectrum des Lichts, welches den Spalt erleuchtet, noch andere Dinge, die nicht zum Spectrum gehören. Ausser vom Collimatorrohr fällt noch diffuses Licht auf das Prisma, das ebenfalls vom Fernrohr wahrgenommen wird, ferner sieht das Fernrohr zum Theil noch an der Kante des Prismas vorbei und es kommen dann Fenster, Gebäude und andere zufällig in der Richtung des Fernrohrs liegende Gegenstände mit ins Gesichtsfeld. Will man diese sehr störenden Nebenbilder vermeiden, so muss man das Prisma wie bei Desaga (s. o.) zudecken. Bei andern Apparaten geschieht das mit einer Pappschachtel, deren Boden oben ist und die Einschnitte für das Collimatorrohr, das Scalenrohr und das Fernrohr enthält.

Dadurch schafft man das Nebenlicht grossentheils hinweg. Will man aber lichtschwache Spectren beobachten, so stört auch das helle Licht unserer Zimmer, indem es als Nebenlicht in unser Auge fällt und dieses blendet. Man muss desshalb zu feinen Spectralbeobachtungen ein dunkles oder wenigstens halbdunkles Zimmer anwenden.

§ 25. **Das Vergleichungsprisma.** Setzt man vor den Spalt eines Spectroskops einen kleinen Spiegel oder ein


Fig. 33.

spiegelndes Prisma a b, so dass es die Hälfte des Spalts m n zudeckt (Fig. 33), so kann man den Spalt durch zweierlei Licht erleuchten, einerseits durch direct in der Richtung des Rohrs auffallendes, andererseits durch von dem Spiegelprisma (s. p. 7) reflectirtes.*)

Man sieht daher zwei Spectren über einander und sind diese von derselben Lichtart, so fallen die von beiden entworfenen Linien absolut genau zusammen, d. h. die Linien des einen Spectrums liegen genau in der Verlängerung der Linien des andern. Diese Thatsache gestattet die genaueste Identificirung von Spectrallinien.

Vermuthet man z. B., dass die helle Linie irgend einer Flamme durch Lithium hervorgebracht sei, so braucht man

*) Es ist leicht zu beweisen, dass beim Durchgange der Strahlen durch ein spiegelndes Prisma wie Fig. 34 a u. b keine Farbenzerstreuung eintritt, falls das Prisma ein gleichschenkliches ist d. h. $\angle \alpha = \angle \beta$. Der Strahl tritt bei n ein, wird unter irgend einem beliebigen Winkel gebrochen und dispergirt. Er fällt auf die spiegelnde Fläche bei B. Einfalls- und Reflectionswinkel bei B sind gleich, die beiden Winkel β und α nach der Voraussetzung ebenfalls gleich, demnach die beiden Dreiecke B r n und B o m ähnlich, also der Auffallswinkel im Glase m = dem Brechungswinkel im Glase bei n. Demnach werden auch die Austrittswinkel bei m den Einfallswinkeln bei n gleich sein und da letztere (weisses Licht vorausgesetzt) für alle Farben gleich sind, so werden auch alle Farben parallel austreten u. sich wieder zu Weiss vermischen.

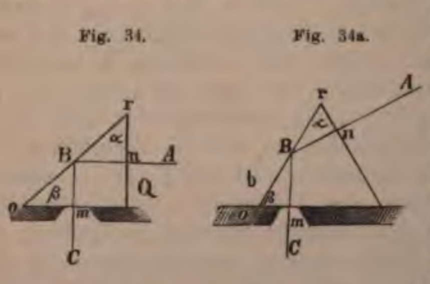


Fig. 34. Fig. 34a.

Es ist aus der Figur klar, dass die Mitte des Spalts der Mitte der reflectirenden Seite gegenüberstehen muss. Diese Regel findet man nicht bei allen Apparaten erfüllt und dann ist die Spiegelung mangelhaft.

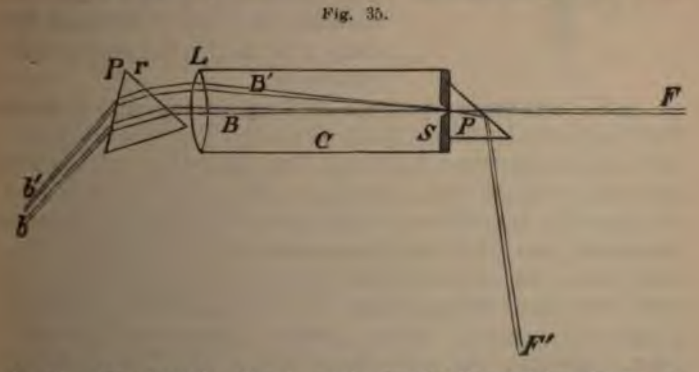
nur künstlich eine Lithiumflamme zu erzeugen und so aufstellen, dass ihr Licht durch das Vergleichungsprisma reflectirt, auf den Spalt fällt, und man wird sofort erkennen, ob die wirkliche Lithiumlinie mit der fraglichen zusammenfällt oder nicht. Hier ist man also von einer variablen Scala und von der variablen Prismenbrechung ganz unabhängig. Irrthümer sind bei richtiger Aufstellung ausgeschlossen.

Um diese Versuche anstellen zu können, bedarf man zweier Flammen F und f Fig. 27 u. 32. Die richtige Stellung dieser Flammen findet man leicht, wenn man ins Fernrohr sieht und die Flammen hin und her rückt, bis man die stets vorhandene Natronlinie am hellsten sieht.

Zuweilen sieht man, wenn der Spalt durch das Spiegelprisma mittelst seitlich stehender Flamme erleuchtet ist, die Linien dieser Flamme auch in den andern Theil des Gesichtsfelds hinüberragen. Solches stört sehr beim Beobachten. Die Erscheinung rührt von den spiegelnden Spalträndern her, die von der seitlichen Flamme erleuchtet sind. Um sie zu vermeiden, schützt man den obern Spalt Fig. 33 vor den Strahlen der seitlichen Flamme durch einen kleinen in der Figur sichtbaren Schirm.

§ 26. Fehler durch falsche Stellung der Vergleichsflamme und des Spalts. Zuweilen stimmen identische Linien,

Fig. 35.

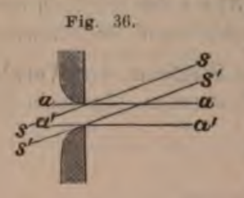


(z. B. Na-Linie) direct und durch Vergleichsprisma gesehen, nicht mit einander überein. Dieses ist der Fall, wenn der Spalt nicht v ö l l i g scharf eingestellt ist u n d

wenn die Strahlen durch das Spiegelprisma nicht genau in der Richtung der Axe gespiegelt werden.

Fig. 35 stellt diesen Fall dar. Der schmale Lichtquell F, welcher genau in der Axenrichtung des Collimators C mit dem Spalt S steht, sendet ein axiales Strahlenbündel B auf die Collimatorlinse L, das auch parallel der Axe austritt. Die seitlich stehende Lichtquelle F' liefert dagegen durch Reflex im Vergleichsprisma P das Strahlenbündel B', welches auf den stärker brechenden Rand der Linse fällt und schliesslich als Parallelbündel b' austritt, welches gegen b etwas geneigt ist. Denkt man sich die Lichtquellen F und F' homogen, z. B. Gelb, so werden die gelben aus dem Prisma tretenden Parallelbündel b und b' ebenfalls gegen einander geneigt sein. In Folge dessen fallen auch ihre Bilder im Fernrohr nicht zusammen, obgleich die Strahlen gleiche Brechbarkeit haben. Aehnliches findet statt bei unvollkommnem Spalt. Ist dieser nicht scharf-, sondern rundkantig Fig. 36, so wird der mittlere Theil, an welchem die axialen Strahlen a a tangiren, vielleicht im Focus sein, aber nicht die andern Theile, in welchen die schiefen Strahlen tangiren. Bei solchen Spalten können ferner Spiegelungen von schief auffallenden Strahlen eintreten, die ganz abnorme Erscheinungen hervorbringen.

Fig. 36.



§ 27. **Das Sonnenspectrum als Vergleichungsmittel.** Statt einer Vergleichungsflamme kann man sich auch eines Spectrums als Vergleichungsmittel bedienen; das beste ist das Sonnenspectrum, da Sonnenlicht überall zur Disposition ist, nicht blos im directen Licht der Sonne, sondern auch im reflectirten diffusen Tageslicht und viele charakteristische Linien enthält. Man wirft das Licht mittelst eines passend aufgestellten Spiegels durch das Vergleichungsprisma in das Spaltrohr und kann alsdann die Lage der Linien gewisser Flammen dadurch angeben, dass man sagt, mit welchen Linien oder Liniengruppen des Sonnenspectrums sie zusammenfallen.

Man bedient sich dazu der Kirchhoff'schen Tafel des Sonnenspectrums, welche eine Abbildung eines durch vier

Prismen erzeugten Spectrums von zusammen $2^1/_2$ Meter Länge enthalten. Es kostet einige Uebung, um aus den kleineren Spectralbildern gewöhnlicher Apparate sofort die betreffende Liniengruppe in den Kirchhoff'schen Tafeln recognosciren zu können. Man muss sich gleichsam erst auf die Linien einlesen. Die Tafeln enthalten einen Maassstab und diesen benützt man zur Linienbezeichnung. Es ist aber dieses Mittel nicht sehr bequem für denjenigen, welcher nur mit kleinen Spectralapparaten arbeitet. Besser ist für kleinere Spectren eine kleinere Spectralkarte, wie sie Fraunhofer und später Willigen u. H. C. Vogel gezeichnet haben (s. Tafel I).

Fraunhofer hat 1814 die Lage von 576 Spectrallinien durch Messung bestimmt. Die wichtigsten offenbaren sich schon auf den ersten Blick ins Spectrum und lassen sich unter den verschiedensten Brechungsverhältnissen leicht wieder finden.

Statt durch die Kirchhoff'schen Tafeln pflegt man bei weniger feinen Messungen irgend eine Stelle des Spectrums nach Stockes dadurch zu bezeichnen, dass man die Entfernung zwischen den beiden Hauptlinien, zwischen denen die betreffende Stelle liegt, in 10 oder 100 Theile theilt und die Zahl solcher Theile angibt, um welche die betreffende Stelle von einer der beiden Linien abliegt.

D 27 E heisst z. B. die Stelle, die um $\frac{27}{100}$ des Abstandes D E von D und: $\frac{73}{100}$ des Abstands E D von E entfernt ist. Bemerkt muss hier werden, dass man die Linie A selbst im Sonnenlicht um Mittag nur schwer wahrnimmt, weil das grelle gelbe Licht das Auge blendet und das zerstreute Licht die Reinheit des Spectrums trübt; Abends erkennt man A leichter. Im blauen Himmelslicht erkennt man nur das Spectrum von B bis h (s. Fig. 31 p. 27).

§ **27a. Der Keilspalt.** Je enger man den Spalt eines Spectroskops macht, desto feiner, aber auch desto lichtschwächer werden die Linien. Einerseits ist es nun von Vortheil, einen weiteren Spalt anzuwenden, um auch die lichtschwachen Linien bequem sehen zu können; anderseits ist ein feiner Spalt öfter nöthig zur

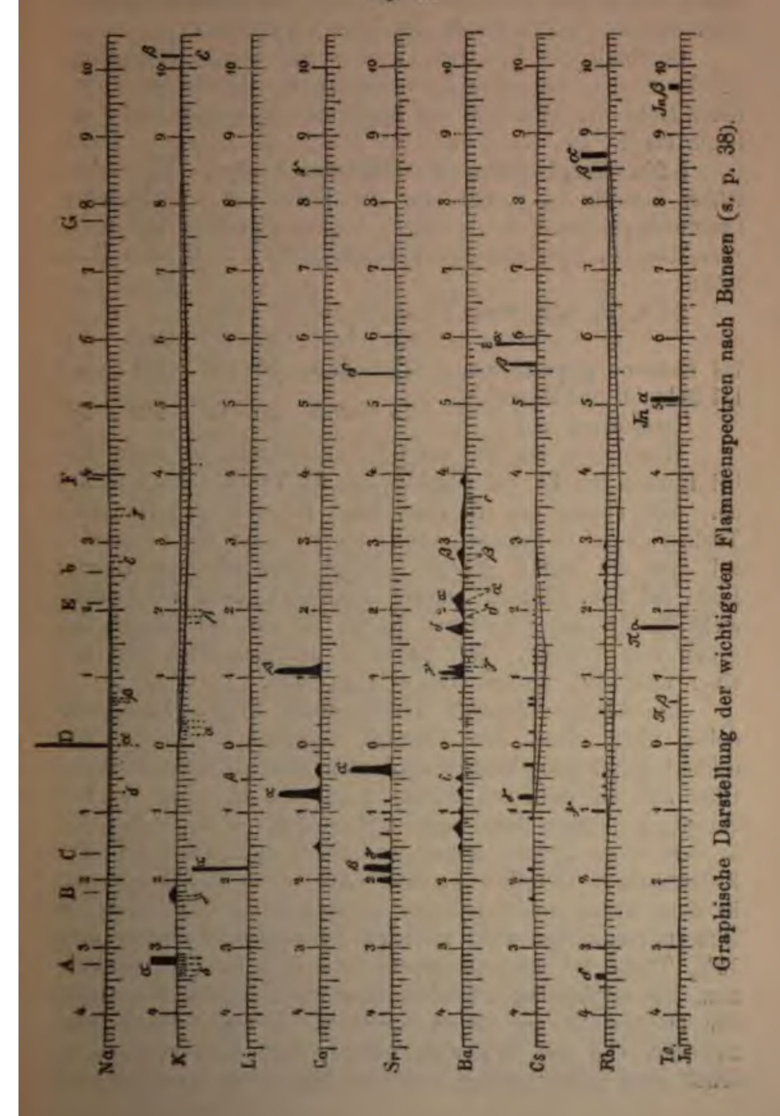
Beobachtung, weil bei breiterem Spalt manche dicht bei einander stehenden Linien leicht in einander fliessen. Man muss daher den Spalt eines Spectroskops bald enger bald weiter machen. Diese Veränderung erspart man sich, wenn man einen Spalt nimmt, der auf der einen Seite eng, auf der andern weit ist. Man sieht dann auf der weiten Seite die Linien hell, auf der engen scharf und hat somit beide Vortheile des engen und weiten Spalts vereinigt. Der „Keilspalt", welcher zuerst vom Autor für den vorliegenden Zweck angewendet wurde, bedarf keiner Schraube zum Stellen. Es genügt, ihn zuweilen scheerenartig aufzuklappen und zu reinigen. Die bequemste Weite ist $^1/_4$ Millimeter Steigung auf 1 Cent. Länge.

Der einfache Spalt wie der Keilspalt verlangen eine gewisse sorgfältige Behandlung. Man darf die Flamme nicht zu nahe bringen, weil die in dieselben gebrachten Stoffe oft spritzen und den Spalt verunreinigen. Er muss ferner staubfrei gehalten werden. Feine Körper, die in den Spalt gerathen, veranlassen die langen Horizontallinien, die das ganze Spectrum bei feinem Spalt durchziehen.

§ 28. **Das Aufschreiben von Spectralbeobachtungen.** Bunsen hat eine sehr einfache graphische Darstellung der Spectren verschiedener Metalle eingeführt, die um so mehr zu empfehlen ist, als die so erhaltenen Zeichnungen der Spectren viel richtiger und lehrreicher sind als die durch die Fehler des Farbendrucks oft ganz unrichtigen Spectraltafeln, welche namentlich von der relativen Helligkeit und der Farbe der Linien meist ein ganz falsches Bild geben.

Man construirt einen Millimetermaassstab auf Papier, oder besser eine Reihe solcher über einander und trägt die Lage der Linien ein, indem man die Natronlinie mit der festen Spaltseite vorher auf 50 oder 100 einstellt. Die Linien macht man so breit, als sie thatsächlich erscheinen und um so höher, je lichtstärker sie sind. So ist in der Tafel p. 39 die Natronlinie (erste Scala) als die hellste auch am höchsten gezogen, die Kalilinie α (zweite Scala), weil dunkler, auch niedriger, aber breiter; wie sie auch in Natur erscheint. Scharfe Linien erhalten einen senkrechten Abfall, unscharfe, d. h. an beiden Rändern verwaschene, z. B. Ca α und β

Fig. 37.



Graphische Darstellung der wichtigsten Flammenspectren nach Bunsen (s. p. 38).

(vierte Scala) einen schiefen sich nach dem Punkt der Scala erstreckenden, wohin sie in der That verlaufen.

Continuirliche Spectren, welche gleichzeitig erscheinen, drückt man durch eine Curve unter der Horizontalen aus, deren Höhe der Intensität des Spectrums entspricht [siehe die Scala für K. Cs. Rb. p. 39].

§ 29. **Vergleichung verschiedener Scalen.** Wie schon früher bemerkt (s. p. 32) sind die Scalen der verschiedenen Spectroskope ungleich; desshalb können dieselben Linien, in verschiedenen Spectroskopen gesehen, nicht auf dieselbe Zahl fallen.

So z. B. fällt, wenn man Na auf 50 stellt:

	Kα	Li α	Na	Tl	Sr δ	Kβ
bei Bunsens Apparat auf	17	31,5	50	67	104	152
bei Schmidt und Hänsch's Spectroskop auf	15	30,5	50	69	110	185

Wenn man von Na als 0 Punkt ausgeht, so steht Kα bei Bunsen um 33, bei Schmidt um 35 Theilstriche von Na ab. Kβ ebenso um 102 resp. 135. Schmidt und Hänsch's Theilstriche sind demnach etwas kleiner oder die Dispersion bei ihm ein wenig grösser. Dabei aber wird das violette Licht bei Sch. offenbar stärker abgelenkt, denn bei Bunsen steht Kβ dreimal soweit von Na ab als Kα, bei Hänsch dagegen fast viermal. Wir haben es demnach auch hier mit einer wesentlich andern Glassorte zu thun.

Die Linienablesungen verschiedener Scalen kann man daher nicht direct mit einander vergleichen. Indirect geschieht dieses nach Bunsen am besten folgendermaassen: Man trägt sich die oben von Bunsen gegebenen Linien in der von Bunsen gegebenen Entfernung auf, schreibt aber an jede die in dem neuen Apparat gesehenen Zahlen, dann theilt man den Zwischenraum zwischen Kα und Li α in so viel Theile, als in dem neuen Spectralapparat (dessen Scala man eben mit Bunsen vergleichen will) zwischen beiden Linien liegen (also $15^1/_2$ Theile bei unserem Apparat von S. & H.), ebenso theilt man die Entfernung zwischen Li α und Na nach Maassgabe der Theilstriche des neuen Apparats. Dasselbe macht man zwischen Tl α und Sr δ, zwischen Sr δ und Rb α u. s. f., so erhält man einen ungleich getheilten Maassstab, der, wenn man

ihn gegen eine Spectrumzeichnung, z. B. die des Ca p. 39 legt, die Lage aller Linien dieses Elements für den neuen Apparat genau angibt.

Will man sich diese Mühe nicht machen, so kann man sich durch Rechnung helfen. Aus obiger Tabelle geht z. B. hervor, dass zwischen Tl und Srδ 37 Striche Bunsen = 41 Striche Hänsch sind, d. i. 1 Strich Bunsen für dieses Feld = $1^4/_{37}$ nach Hänsch. Hat man demnach in dem Raum zwischen Tl und Srδ eine Linie bei Bunsen z. B. auf 76 beobachtet, d. i. 9 Theilstriche Bunsen von Tl, so muss diese bei Hänsch's Apparat auf $9 \times 1^4/_{37}$, d. h. auf 10 von Tl abstehen, also auf 79. In gleicher Weise erfährt man die Lage aller andern Linien durch Rechnung und kann darnach eine Spectraltafel nach Bunsen's Vorlage umzeichnen.

Hierbei ist aber zu beachten, dass die zu vergleichenden Werthe der beiden Scalen in den verschiedenen Farbenfeldern variiren. Zwischen Tl und Srδ ist 1 Strich Bunsen $1^4/_{37}$ Hänsch, zwischen Na und Tl aber sind 17 Bunsen = 19 Hänsch, also 1 Bunsen = $1^2/_{19}$. Für Roth gelten wieder andere Werthe.

Das bequemste Vergleichungsmittel zwischen verschiedenen Spectralapparaten bieten die Hauptsonnenlinien, die man sofort erkennt, wenn man mit Hilfe eines Spiegels Himmelslicht auf den Spalt wirft. Die Sonnenlinien in des Verfassers Apparat von Schmidt und Hänsch befinden sich, wenn man Natronlinie auf 70 stellt, auf folgenden Zahlen:

B	C	D	E	b	F	G	h	H′	H″
$46^1/_2$	53	70	$93^1/_2$	$97^1/_2$ $98^1/_2$	115	$158^1/_2$ 160	183	200	205.
$-23{,}_5$	-17	0	$23^1/_2$	$27^1/_2$	45	90	113	130	

Die Doppelzahlen geben die Grenzen für die breiteren oder die Doppellinien an.

Lecoc macht darauf aufmerksam, dass Linien, die stark an der Seite des Gesichtsfeldes liegen (im Roth und Violett) sich besser messen, wenn man sie durch Drehung des Fernrohrs mehr in die Mitte des Gesichtsfeldes bringt, so dass der Abstand zweier zu messenden Linien von der Mitte des Gesichtsfeldes etwa derselbe ist. L. empfiehlt einen Faden

im Ocular des Fernrohrs zur genaueren Positionsbestimmung und misst nicht den Rand einer Linie, sondern die Mitte.

Die Ungleichheit der Scalen der verschiedenen Spectralapparate erschwert natürlich den Vergleich der verschiedenen Beobachtungen. Ein anderer Uebelstand ist die Willkür in Benennung des Ausgangspunkts der Scala. Um wenigstens in diesem Punkte einige Ordnung anzubahnen, ist in diesem Buche in allen Scalen, wo nicht das Gegentheil gesagt ist, die Natronlinie mit 0 bezeichnet und werden die Theilstriche nach Violett hin mit +, die nach Roth hin mit — markirt.

§ **30. Berechnung der Dispersion.** Nehmen wir ein Prisma von mässig brechendem Winkel als gegeben an, so ist nach p. 13 die Ablenkung $D = (n-1)\,\alpha$; diese wird demnach nach dem Brechungsindex verschieden sein.

Für Roth sei der Brechungsindex n^r, für Violett n^v, dann ist entsprechend für Roth:

$$D^r = (n^r - 1)\,\alpha$$

und für Violett

$$D^v = (n^v - 1)\,\alpha.$$

Beide Werthe bedeuten Winkel oder Bögen, zieht man vom Winkel D^v den Winkel D^r ab, so erhält man den Winkel, den die rothen und violetten Strahlen mit einander bilden, d. i.

$$D^v - D^r = (n^v - n^r)\,\alpha.$$

Man nennt diese Winkel die totale Dispersion. Setzt man die Werthe der Brechungsindices der zwischenliegenden blauen, grünen oder gelben Strahlen ein: n^b n^{gr} n^g, so erhält man z. B. in

$$D^b - D^{gr} = (n^b - n^{gr})\,\alpha$$

die sogenannte partielle Dispersion zwischen Blau und Grün.

Aus der totalen Dispersion bestimmt sich die Länge des erhaltenen Spectrums. Denn die Strahlen gleicher Brechbarkeit fallen wie in Fig. 25 p. 22 III als parallele Bündel auf die Linse B hinter dem Prisma und bilden nach der Brechung Strahlenkegel, deren Axen den Strahlenbündeln parallel ist und deren Spitzen in der Entfernung der Brennweite p liegen.

Ist nun der Winkel, welchen die Bündel v und r mit einander bilden

$$= (n^v - n^r)\,\alpha$$

so ist die Länge L des Spectrums entsprechend R V in Figur 26 bei der Brennweite p

$$L = 2\,p\,\mathrm{tg}\left((n^v - n^r)\frac{\alpha}{2}\right)$$

oder da für kleine Winkel die Tangente dem Winkel proportional ist,

$$L = p\ (n^v - n^r)\ \alpha.$$

Für Crownglas ist z. B. $n^v - n^r = 0{,}021$.

Ist demnach die Brennweite des Fernrohrs = 30 Cent., der Winkel des Prismas = 20°, so ist

$$(n^v - n^r)\ \alpha = 0{,}42°, \text{ also}$$

$$L = 30.\ \text{arc.}\ 0{,}42° = 30\ \text{arc.}\ 25' = 30.\ 0{,}09 = 2{,}7\ \text{Cent.}$$

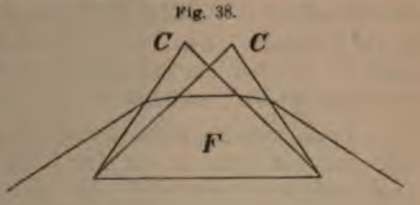
Aus dem Vorliegenden geht hervor, dass die Länge des Spectrums der totalen Dispersion proportional ist.

Die totale Dispersion beträgt

für	Flintglas	$0{,}_{0433}$,
„	Crownglas	$0{,}_{0207}$,
„	Wasser	$0{,}_{0132}$.

§ **31. Prismenkörper mit Ablenkung.** Rutherford hat einen Prismenkörper construirt, der sich durch besonders starke Dispersion bei nur theilweiser gehobener Ablenkung auszeichnet. Er besteht aus einem Flintglasprisma von 90° Brechungswinkel (s. Fig. 38). Passirt ein Lichtstrahl dieses Prisma symmetrisch, so würde ein Austritt desselben unmöglich sein, da der Brechungswinkel im Glase = 45°, d. i. grösser, als der Grenzwinkel (37°, 40′) ist (s. p. 7). Der Ein- und Austritt eines solchen symmetrisch durchgehenden Strahls wird nun dadurch ermöglicht, dass man zwei Prismen von Crownglas in verkehrter Lage aufkittet, deren brechender Winkel etwa 15° ist. Der symmetrisch durchgehende Lichtstrahl tritt dann in wenig veränderter Richtung in das Crownglas und trifft hier mit einem nahe um 15° verminderten, noch unter dem Grenzwinkel bleibenden Einfallswinkel die Austrittsfläche. Die Dispersion wird natürlich durch die umgekehrte Lage der beiden Hilfsprismen vermindert, ist aber dennoch erheblich bedeutender als bei einem einfachen Prisma von 60°.

Fig. 38.



§ **32. Apparate zur Erhaltung des Minimums der Ablenkung.** Bei gewöhnlichen Spectralapparaten ist das Minimum der Ablenkung durch die feste Lage des Collimators zum Prisma eingehalten. Nun gilt dieses Minimum theoretisch nur für einen Strahl bestimmter Brechbarkeit, nämlich für

denjenigen, welcher das Prisma symmetrisch passirt, aber nicht für seine Nachbarstrahlen. Um jedoch auch diese im Minimum der Ablenkung beobachten zu können, hat man Vorrichtungen construirt, durch welche bei Drehung des Fernrohrs auch das Prisma etwas gedreht und dadurch in die Stellung gebracht wird, welche andren Strahlen, welche die Mitte des Gesichtsfeldes einnehmen, den Durchgang im Minimum der Ablenkung erlaubt.

Die Vorrichtungen sind der Art, dass durch einen am Fernrohr befindlichen Arm das Prisma etwas gedreht wird, wenn das Fernrohr auf die rothen oder andersfarbigen Strahlen centrisch eingestellt wird.

Solche Einrichtung zeigt der für chemische Zwecke nur selten nöthige grosse Spectralapparat mit 4 Rutherford-Prismen, der eine Dispersion A-H von 44° liefert (siehe den Grundriss in beistehender Figur 40). C ist das Collimator-, F das Fernrohr. Das letztere sitzt an einem um H drehbarem Arm n', welcher ein Bogenstück x trägt. Dieses bewegt ein Gestänge b^1—b^5, welches die Prismen trägt.

Dreht sich das Fernrohr um H, so dreht sich der Prismensatz mit und zwar in der Art, dass der im Mittelpunkt des Gesichtsfeldes liegende Strahl immer im Minimum der Ablenkung durchgeht. L L sind Lupen zur Ablesung der Kreistheilung.

Die Apparate zur quantitativen Spectralanalyse besprechen wir in dem betreffenden Capitel.

c. Geradlinige Spectralapparate.

§ 33. **Achromasie.** Die totale Dispersion ist, wie aus den Zahlen p. 43 ersichtlich ist, bei Flintglas mehr als doppelt so gross als bei Crownglas. Schleift man daher 2 Prismen aus Crownglas und Flintglas, welche beide die Linie E um gleichviel ablenken, so wird das Spectrum des Flintglases nahe doppelt so gross erscheinen, als das des Crownglases. Construirt man aber ein Flintglasprisma, welches ein gleich grosses Spectrum liefert, wie ein gegebenes Crownglasprisma, so wird die Ablenkung des so erhaltenen Flintglasprismas bei gleicher Farbenzerstreuung eine geringere sein.

Legt man zwei solcher Prismen in verkehrter Lage auf ein-

ander, so werden die Strahlen durch das zweite Prisma nach der entgegengesetzten Richtung hin abgelenkt, die durch das erste Prisma bewirkte Farbenzerstreuung wird durch die gleich starke des zweiten Prismas aufgehoben, die Ablenkung dagegen, welche, wie ausdrücklich bemerkt, bei dem zweiten Prisma geringer ist, wird nur um etwas vermindert, so dass sie jetzt die Differenz der

Fig. 39.

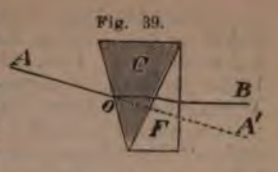


Fig. 40.

beiden Ablenkungen ist. Wir besitzen demnach ein Mittel, die Farbenzerstreuung eines Prismas durch Combination mit einem Prisma anderer Dispersion aufzuheben, und solches Doppelprisma ohne Farbenzerstreuung nennt man ein **achromatisches Prisma**.

Die Ablenkung des rothen Strahles ist, wenn n, sein Brechungsindex, $= (n^r - 1)\,\alpha$, die des violetten, wenn n^v sein Brechungsindex, $= (n^r - 1)\,\alpha$, die totale Dispersion ist also die Differenz beider Grössen, $= (n^v - n^r)\,\alpha$; sie ist daher dem brechenden Winkel des Prismas ebenfalls proportional. Für ein Flintglasprisma würde, wenn wir die betreffenden Brechungsindices mit n'^v und n'^r bezeichnen, die Ablenkung bei gleichem Winkel sein $(n'^v - n'^r)\,\alpha'$. Verlangt man nun ein Flintglasprisma, welches ein gleich langes Spectrum liefert, wie ein Crownglasprisma, so ergiebt sich dieses aus der Gleichung, wenn α' der brechende Winkel des Flintglasprismas ist,

$$(n'^v - n'^r)\,\alpha' = (n^v - n^r)\,\alpha,$$

demnach

$$\alpha' = \frac{(n^v - n^r)}{(n'^v - n'^r)} \cdot \alpha.$$

Für die oben gegebenen Glassorten ist $n' = 0{,}_{485} \cdot \alpha$.

Nehmen wir $\alpha = 20^0$, so ist $\alpha' = 9{,}_7{}^0$. Die Ablenkung des mittleren Strahles E berechnet sich dann:

$$(n'^{gr} - 1)\; 9{,}_7 = 0{,}_{642} \;.\; 9{,}_7{}^0 = 6{,}_{22}{}^0$$

und

$$(n^{gr} - 1)\; 20 = 0{,}_{533} \;.\; 20 = 10{,}_{66}{}^0.$$

Beide Prismen C und F Fig. 39 s. v. S. in entgegengesetzter Lage combinirt, werden eine Ablenkung $= 10{,}_{66}{}^0 - 6{,}_{22}{}^0$ erzeugen $= 4{,}_{44}{}^0 = 4^0\,26'$.

Eine absolute Farblosigkeit kann dadurch freilich nicht erreicht werden. Aus Tabelle pag. 28 geht hervor, dass die Differenz der Brechungsexponenten für die Linien B und C im Flintglas $1{,}_9$ mal so gross ist wie im Crownglas, die Differenz der Brechung für G und H aber beim Flintglas $2{,}_{19}$ mal so gross, als beim Crownglas. Die Folge davon ist, dass bei zwei gleich langen Crown- und Flintglasspectren der violette Theil der Flintglasprismen diesen Zahlen entsprechend länger ist, als beim Crownglas, und daher ist auch keine absolute Aufhebung der Farbenzerstreuung möglich. Legt man daher ein Crown- und Flintglasprisma, die beide gleich lange Spectren geben, verkehrt zusammen, so decken sich genau genommen nur die Farben Roth und Violett, weniger vollkommen aber das Gelb und Indigo.

§ 34. **Prismensysteme ohne Ablenkung** (a vision directe). Bei den hier berechneten achromatischen Prismen ist die Dispersion aufgehoben und die Ablenkung geblieben. Nun kann man aber auch Prismen construiren, wo die Ablenkung aufgehoben und die Dispersion geblieben ist.

Man kann zwei Prismen aus Crown- und Flintglas construiren, welche die Linie E um gleichviel ablenken.

Da die Ablenkung für den grünen Strahl bei beiden Prismen gleich sein soll, gestalten sich die Formeln wie folgt:

$$(n'^{gr} - 1)\,\alpha' = (n^{gr} - 1)\,\alpha$$

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{(n'^{gr} - 1)}{(n^{gr} - 1)}$$

Die Winkel der Prismen müssen sich also verhalten umgekehrt wie die um 1 verminderten Brechungsexponenten. Ist der Winkel $\alpha = 20^0$ für Crownglas, $n = 1{,}_{533}$, $n' = 1{,}_{642}$, so ist $\alpha' = 16{,}_6{}^0$ für Flintglas. Die totale Dispersion des Crownglasprismas ist dann 0,414⁰, die des Flintglasprismas 0,718⁰. Die Differenz $0{,}304^0 = 18{,}24'$ ist die Dispersion der Combination beider Prismen.

Mit grösseren Prismen erzielt man beträchtlich stärkere Dispersionen, so liefert ein Flintglasprisma von 52⁰ ein etwa doppelt so langes Specrum als ein Crownglasprisma von 60⁰. Beide Prismen in der Stellung von Fig. 37 combinirt, entwerfen dann ein Spectrum von derselben Länge als wenn das Crownglasprisma allein benutzt würde und dieses Spectrum liegt in der Richtung des einfallenden Strahlenbündels A.

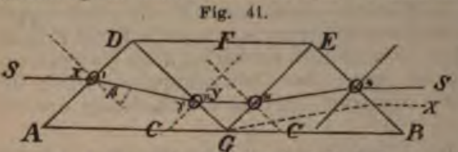
Wenn von beiden Prismen das Flintglasprisma ein fast doppelt so langes Spectrum als das Crownglasprisma liefert und man zwei solcher Prismen auf einander legt, so wird die Ablenkung für Grün des einen durch die Ablenkung des andern aufgehoben, aber die Dispersion bleibt; sie wird nur durch die Brechung nach entgegengesetzter Richtung etwa um die Hälfte reducirt. Dann erhält man eine Prismencombination, durch welche das Spectrum in der Richtung gesehen wird, wo sich der leuchtende Gegenstand wirklich befindet, während beim einfachen Prisma der Gegenstand nach der brechenden Kante hin verrückt erscheint. Dieser Umstand ist öfter störend, wenn es sich um Beobachtung entfernter leuchtender Objecte handelt, wie Sterne, Leuchtfeuer etc. Es dauert eine ziemliche Zeit, ehe man das Collimatorrohr richtig auf diese gerichtet hat, während bei einem solchen Prismenkörper, der das Spectrum in gleicher Richtung mit der Gesichtslinie zeigt, das Richten sehr leicht ist.

Man hat desshalb statt der geknickten Spectralapparate geradlinige construirt, von den Franzosen „Spectroscope a vision directe" genannt. Das erste Prismensystem der Art berechnete Amici; zur Verstärkung der Dispersion nahm er jedoch nicht 2, sondern 3 Prismen, das mittlere Flintglas, die beiden andern Crownglas.

Man pflegt solche Prismensysteme von möglichst grossem brechendem Winkel zu nehmen und combinirt bei den modernen Prismensystemen meist Prismen von nahe 90⁰ mit einander. So sind in Fig. 41 zwei Prismen von Crownglas C mit einem Flintglasprisma F, in Fig. 42 drei Prismen von Crownglas mit zwei Flintglasprismen combinirt.

Man construirt die Prismenkörper so, dass der parallel der Grundfläche A B eintretende Strahl S O nach der Brechung im ersten Prisma Fig. 40 das mittlere symmetrisch d. h. hier parallel der ursprünglichen Richtung durchläuft. Wenn dieses der Fall ist, so sind die Winkel, welche der Strahl mit den Einfallslothen im Flintglas bei O'' und O''' bildet, gleich; demnach ist auch die Brechung in dem dritten Prisma vollkommen analog der in dem ersten, der Austrittswinkel bei O⁴ ist gleich dem Eintrittswinkel bei O'.

Fig. 41.



Da nun das Einfallsloth bei X parallel DG und der Strahl S O' parallel A G und der Winkel D A G = 45° ist, so ist auch der Einfallswinkel x = 45°, ebenso ist der Winkel y bei o'' = 45°.

Zwischen den Einfalls- und Brechungswinkeln bei o' und o'' gelten, wenn n' der Brechungsindex im Flintglas, n der für Crownglas ist, dann die Gleichungen

$$\sin y = \sqrt{\frac{1}{2}};\quad \sin \gamma = \frac{n_1}{n}\quad \sin y = \frac{n_1}{n}\sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\gamma + \beta = 90^\circ,\ \text{also}\ \cos\beta = \sin\gamma$$

$$\sin\beta = \sqrt{1 - \cos^2\beta} = \sqrt{1 - \frac{n_1^2}{2n^2}}$$

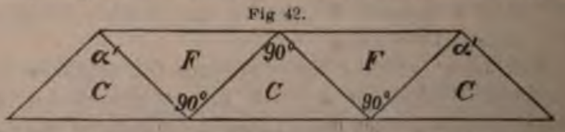
$$\sin\beta = \frac{\sin x}{n} = \frac{1}{n}\sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{n}\sqrt{\frac{1}{2}} = \sqrt{1 - \frac{n_1^2}{2n^2}},\ \text{also}\ \frac{1}{2n^2} = \frac{2n^2 - n_1^2}{2n^2}$$

$$n_1^2 = 2n^2 - 1;\quad n_1 = \sqrt{2n^2 - 1}$$

Diese Gleichung gibt den Brechungsindex n' für Grün oder Gelb des für den Prismenkörper zu wählenden Flintglases, wenn der Brechungsindex des Crownglases n gegeben ist. Man wählt demnach unter verschiedenen Flintglassorten das passendste aus. Die Berechnung ergibt für n = 1,53 für n_1 den Werth 1,91; Flintglas von solchem Brechungsindex existirt in der That. Der Körper wird aber auch mit Flintglas geringerer Brechkraft ausführbar, wenn man die brechenden

Fig 42.



Winkel der beiden Crownglasprismen Fig. 41 statt 90° nur 55° nimmt. Für eine Combination von 5 Prismen wie Fig. 42 sind edoch annähernd rechtwinklige Prismen zulässig.

Welche Mannigfaltigkeit an den Prismenkörpern je nach dem verschiedenen Brechungsindex der Gläser möglich ist, zeigen folgende Beispiele aus der Praxis, herrührend von den Optikern Schmidt und Hänsch:

1. Flintglas für D Fraunhofer = $1,_{573}$
   Crownglas „ „ „ = $1,_{513}$ sind erlaubt

folgende Körper, wo α den brechenden Winkel des Flint- und α' den brechenden Winkel des Crownprismas bedeutet und D die Dispersion zwischen D und F Fraunhofer

α	α'	D
65°	36° 48 —	12′
70 —	39 . 44 —	14′
75 —	42 . 41 —	16′
80 —	45 . 41 —	18′
85 —	48 . 44 —	18′

Fig. 43.

2. Flintglas für D Fraunhofer = $1,_{720}$ und
   Crownglas „ „ „ = $1,_{513}$

α	α'
90	69.° 18,4′
105	85° 35 . 6

Der letztgedachte Fall führt zu Prismenkörpern folgenden Querschnitts, die sich durch sehr starke Dispersion bei grosser Helligkeit auszeichnen.

Fig. 44.

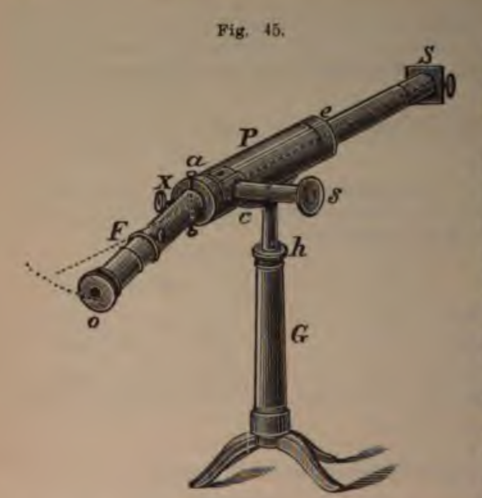
Mit denselben Flintgläsern lassen sich Fünfprismenkörper fertigen, wo der Mittelwinkel = 90, die äussern Winkel α' = 91° 40 sind.

Für alle diese Constructionen geht D Licht unabgelenkt hindurch.

Die Totaldispersion der Prismenkörper ist natürlich sehr verschieden. Körper von 5 Prismen geben eine Totaldispersion von B bis H 6° bis 7° d. h. nahezu doppelt so viel als ein Flintglasprisma von 60°.

§ 35. **Geradsichtiges Spectroskop.** Beifolgende Figur zeigt ein gerades Spectroskop (a vision directe) mit Stativ nach Janssen. S ist der Spalt; bei e sitzt die Collimatorlinse, in P der Prismenkörper, F ist das Fernrohr.

Fig. 45.



Es ist selbstverständlich, dass bei solchen geraden Spectroskopen nur Strahlen einer Farbe in der Hauptaxe des Instruments austreten können, die andern, namentlich die violetten und rothen bilden einen merklichen Winkel mit der Axe des Instruments.

Das Fernrohr hat in der Regel ein zu schmales Gesichtsfeld, um alle diese Strahlen auf einmal übersehen zu können. Man muss daher, um das ganze Spectrum durchmustern zu können, das Fernrohr bewegen können. Solches geschieht mittelst Schraube x. Der Drehpunkt liegt in a Fig. 45.

Dr. Zenker u. A. haben Prismenkörper mit Flüssigkeitsprismen construirt. Dieselben leiden an dem Uebelstande, dass Temperaturänderung die Homogenität der Masse und damit die Schärfe der Linien stark beeinflussen.

Für viele Fälle bedarf man des Fernrohrs gar nicht. Man kann es ganz abnehmen und sieht dann mit dem Auge das ganze subjective Bild des Spectrums. Auf Sehen in die Ferne geübte Augen erkennen dann leicht alle Linien, Kurzsichtige müssen den Spalt weiter einschieben, um dasselbe beobachten zu können.

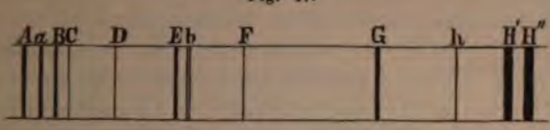
§ 36. **Das Taschenspectroskop.** Durch Weglassen des Fernrohrs wird das Instrument bedeutend kürzer und einfacher und dadurch ist es möglich, es zu einem Taschenspectroskop zu reduciren, wie es zuerst Browning in London construirte. Das 10 Cent. lange Instrument ist in Fig. 46 in seiner inneren Einrichtung dargestellt.

Bei s ist der Spalt, der durch Drehung des runden Kopfes

Fig. 46.



Fig. 47.



enger oder weiter gestellt werden kann. C ist die Collimatorlinse, P der Prismenkörper und O eine Oeffnung fürs Auge. Der Spalt s mit dem ansitzenden Rohr lässt sich ausziehen und zusammenschieben und dadurch erlaubt er die Einstellung für jedes Auge.

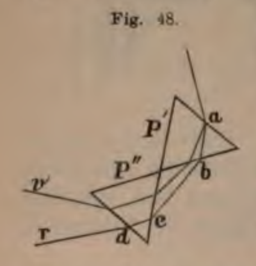
Um die scharfe Einstellung zu finden, macht man den Spalt durch Drehung der runden Spaltplatte eng, richtet das Instrument auf den Himmel und zieht das Rohr O aus, bis man die Linien E und b im Grün am schärfsten sieht (siehe das Sonnenspectrum Fig. 47). Ein runder Deckel dient beim Transport zum Schutz des Spalts. Die Länge des Sonnenspectrums im Browning'schen Taschenspectroskop entspricht der obigen Darstellung des Spectrums. Im Spectrum des blauen Himmelslichtes, welches man bei Absorptionsanalysen gewöhnlich benutzt, erkennt man nur den Theil von B im Roth bis jenseits G nahe dem Violett.

Diese Taschenspectroskope empfehlen sich nicht blos für Spectralbeobachtungen optischer Erscheinungen in der Atmosphäre, sondern auch für hüttenmännische Untersuchungen von Gichtfeuern, für den Besemerprocess etc. Sie haben manche Vorzüge selbst für den Gebrauch im Laboratorium vor dem gewöhnlichen oben beschriebenem Bunsen'schen Apparat; namentlich für Absorptionsbeobachtungen wegen ihrer grösseren Lichtstärke (s. unten p. 52).

In Folge der grünlich gelblichen Farbe mancher bei

den geradlinigen Spectroskopen angewandten Flintgläser absorbiren diese einen Theil des violetten und blauen Lichts, so dass die blaue Seite des Spectrums in diesen mitunter weniger hell erscheint als in den gewöhnlichen Spectroskopen. Die violette Kalilinie ist dann darin schwerer wahrzunehmen. Dieses gilt namentlich für die viele Prismen zählenden. Die Instrumente von Schmidt und Haensch, welche den Körper Fig. 44 enthalten, zeigen diesen Fehler nicht.

Fig. 48.



Man rühmt als einen Vorzug der geraden Spectroskope, dass ihr Prismenkörper weniger Licht durch Reflexion verloren gehen lässt, als zwei gewöhnliche Prismen gleicher Dispersion.

Bei zwei hinter einander gestellten Prismen (Fig. 48) geht ein Theil des Lichts durch Reflexion an der ersten Fläche a, ein zweiter Antheil durch Reflexion an der zweiten Fläche b, ebenso viel beim Eintritt bei c und beim Austritt bei d verloren. Dieser Reflexionsverlust ist um so grösser, je verschiedener die Brechungsverhältnisse in den beiden Medien (hier Luft und Glas) sind. Bei einem geraden Prismenkörper findet ein ähnlicher Reflexionsverlust nur beim Ein- und Austritt des Strahles statt. Der Reflexionsverlust beim Uebergang von einer Glassorte in die andere ist wegen der geringen Differenz der Brechungsverhältnisse unbedeutend. Es ergibt sich aber aus Fig. 41, dass Strahlen, die unterhalb x (auf der rechten Seite der Figur) einfallen, die Grundfläche des Körpers treffen und dort durch den aufgestrichenen schwarzen Lack absorbirt werden. Somit kommt nur ein Theil des Prismenquerschnitts zur Wirkung. Die Grösse dieses Theils hängt von der Neigung der Vorderfläche ab. Es gibt desshalb Systeme, wo gedachter Fehler auf ein Minimum reducirt ist.

§ 37. **Das Universalspectroskop des Verfassers.** Die geringe Transportabilität des Bunsen'schen Apparats, die dem Ungeübten unbequeme Einstellung, die, weil es sich um die Einstellung dreier Röhren handelt, etwa dreimal so viel Arbeit macht, als die Einstellung eines Mikro-

skops, ferner der Umstand, dass durch die starke Vergrösserung im Fernrohr viel an Lichtstärke verloren geht, hat Verfasser veranlasst, das Taschenspectroskop für Beobachtung von Absorptionsspectren ausschliesslich zu verwenden. Bei diesem hat man nur die Einstellung eines einzigen Rohres nöthig und da die Fernrohrvergrösserung fortfällt, so erscheinen die Spectren dieses Instrumentes sehr lichtstark. Ein Uebelstand des Taschenspectroskops ist aber der Mangel einer Scala. Um diesem abzuhelfen, hat Verfasser am Kopf des Instruments eine Spiegelvorrichtung angebracht, so dass man zwei Spectren derselben Lichtquelle mit dem Instrument unter einander liegend erhalten kann. Das eine Spectrum dient als Scala, das andere zur Beobachtung der Absorptionen.

Fig. 49 stellt diese Vorrichtung dar. B ist eine abnehmbare Metallkappe mit einer rechteckigen Oeffnung, durch welche direct Licht auf den Spalt bei T fällt. Ausserdem erhält die Kappe noch eine seitliche Oeffnung O, durch welche das von dem im Bügel g sitzenden kleinen drehbaren Spiegel m reflectirte Licht auf das Spiegelprisma P fällt, um von diesem in den oberen Theil des Spalts geworfen zu werden. Der Spiegel m mit seinem Bügel g sitzt an einem um die Axe des Instruments drehbaren Metallring X, so dass er ganz bei Seite gedreht werden kann. Der drehbare Ring D dient zur Veränderung der Spaltweite. Das Prisma P sitzt an einem

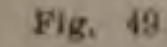


Fig. 49



kleinen Hebel h, so dass es auf Erforderniss seitwärts gebracht und der ganze Spalt frei gemacht werden kann.

Zur Anwendung des Spectroskops für chemische Zwecke construirte Verfasser ein zusammenlegbares Stativ mit Hülfsvorrichtungen, welches eine vielseitige Benutzung des Instrumentes erlaubt, so dass es nicht nur zur Beobachtung von Absorptionsspectren, sondern auch von Flammenspectren, Funkenspectren und Geissler'schen Röhren dienen kann. In dieser Form ist es, construirt von Schmidt & Hänsch, als „Vogel's Universalinstrument“ vielfach verbreitet. Das Stativ ist nachstehend in seinen verschiedenen Anwendungen abgebildet.

Fig. 50.



Fig. 49 zeigt das Instrument in Anwendung zur Beobachtung von Flammen. Das Spectroskop S ist in eine Klemme L gespannt, die um eine horizontale Axe drehbar ist und an dem Ringe P sitzt, der sich an der Säule C hoch und niedrig stellen lässt.

Ein zweiter stellbarer Ring h trägt einen verschiebbaren

langen rechtwinklig gebogenen Draht d, auf den man das Glasröhrchen mit eingeschmolzenem Platindraht r steckt, welches die Probe trägt, die man in der Beobachtungsflamme A erhitzen will.

Fig. 51.



Zur Bestimmung der in der Flamme A erscheinenden Linien benutzt man eine Vergleichungsflamme B. Man stellt diese Vergleichungsflamme so auf, dass sie gegenüber der kleinen Oeffnung O (vergl. Fig. 49) steht; den gewöhnlich vor der Oeffnung O stehenden Spiegel m dreht man zu diesem Zwecke seitwärts.

Statt einer Vergleichungsflamme kann man auch das Sonnenspectrum zur Vergleichung benutzen. Man stellt dann

das Instrument so auf, dass durch die Oeffnung O Tageslicht fällt, dessen Linien eine Lagenbestimmung der Flammenlinien und daraus mit Hülfe der Bunsen'schen Tafeln eine Erkennung des sie erzeugenden Stoffes gestatten.

Fig. 51 zeigt das Instrument in Anwendung für Absorptionsanalysen. Man richtet das Spectroskop S direct auf den Himmel oder man wirft Himmelslicht in dasselbe mittelst eines Spiegels Q, der auf den Draht d aufgesteckt ist. Die zu beobachtenden Flüssigkeiten bringt man in Reagensgläser R′ und R″, die durch federnde stellbare Klemmen H′ und H″ gehalten werden; diese Klemmen sind an ihrer Hülse horizontal verschiebbar und durch Schrauben fixirbar.

Fig. 52.

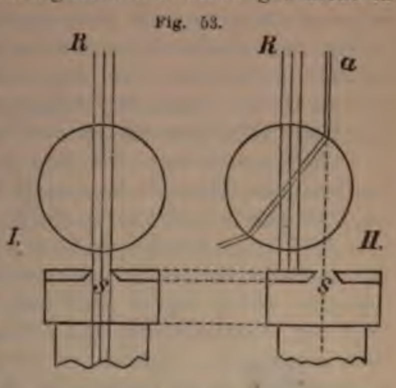


Zur richtigen Einstellung bewegt man die Klemme mit dem Reagenzglase vor dem Spalt oder dem Spiegel horizontal hin und her, bis das Spectrum in grösster Helligkeit erscheint. Solches ist der Fall, wenn die Strahlen, die in das Instrument treten, in diametraler Richtung durch das Reagensglas gehen. Man sieht alsdann bei Anwendung von nur einem Glase R″ Fig. 51 das Absorptionsspectrum und das durch die gespiegelten Strahlen erzeugte unveränderte Spectrum der ursprünglichen Lichtquelle nebeneinander. Die Vergleichung beider lässt selbst schwächere Absorptionserscheinungen sehr genau erkennen und gestattet genaue Bestimmung der Lage der Streifen, wenn Tageslicht angewendet wird.

§ 38. Vorsichtsmassregeln beim Einstellen. Der Wasserkasten. Das richtige Einstellen der Röhren macht dem Anfänger oft Schwierigkeiten. Bedingung ist, dass die Strahlen diametral durch das Rohr gehend in den Spalt treten

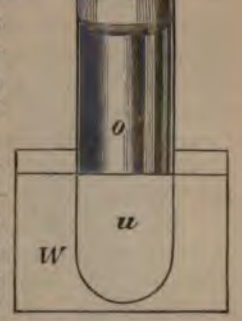
(Fig. 53 No. I), dann erscheint das Spectrum am hellsten. Stellt man das Spectroskop zu weit seitwärts (Fig. 53 No. II), so gelangen die diametral durchgehenden Strahlen gar nicht in den Spalt s, sondern fallen auf die Platte und die seitwärts in der Richtung des Spectroskops liegenden Strahlen a gelangen nicht in das Instrument, sondern werden zur Seite gebrochen. Man erkennt diese Erscheinung auch ohne Spectroskop, wenn man ein Reagensglas mit Flüssigkeit gegen das Fenster betrachtet. Man sieht dann eine helle Stelle O Fig. 54 in der Mitte, während rechts und links schwarze Streifen erscheinen. Auch die Bilder von Fensterkreuzen sieht man hierbei.

Fig. 53.



Zur Beseitigung dieses Uebelstandes bedient sich Verfasser eines viereckigen gläsernen Wasserkästchens W. Taucht man in dasselbe das gefüllte Reagensglas, so verschwinden die schwarzen Streifen neben O sofort (Fig. 54) und man hat ein homogenes Gesichtsfeld.

Fig. 54.



Schmidt und Hänsch liefern Wasserkästen, wo 2 Röhren neben einander gesetzt werden können. Dieselben dienen wie in Fig. 52 zur Beobachtung von Vergleichsspectren. Man stellt den Wasserkasten mit den Röhren entweder auf ein besonderes Holzpostament oder man bringt an dem Ring, welcher das Spectroskop trägt, einen verschiebbaren Stab mit einem Tischchen an, welcher den Wasserkasten trägt und schiebt denselben hin und her, bis man das Spectrum beider Röhreninhalte richtig sieht.

§ **38a. Vergleichung von Absorptionen.** Will man das Spectrum einer Lösung mit dem einer anderen vergleichen, so

bringt man die zweite Lösung R′ vor den Spiegel Q (vergl. Fig. 51) und sucht durch Schieben der Klemme unter gleichzeitiger Ocularbeobachtung den Standpunkt des Rohres, wo das Spectrum am besten sichtbar ist. Um Nebenlicht vom Auge des Beobachters abzuhalten, stülpt man über das Spectroskop eine Pappscheibe T. Behufs Beobachtung mit Lampenlicht vertauscht man den Spiegel Q mit einem Schwanzbrenner, der mittelst Oese auf den Draht d aufgesteckt werden kann.

Will man Gläser auf ihre Absorption untersuchen, so klemmt man diese mit besonderer Klemme k Fig. 51 ein, die um C drehbar ist und der sich jede beliebige Lage geben lässt.

Will man lange Flüssigkeitsschichten untersuchen, wie es öfter bei sehr verdünnten, schwach gefärbten Lösungen nöthig ist, so füllt man diese in ein Reagensglas K (Fig. 52), umwickelt es mit schwarzem Papier (um Nebenlicht abzuhalten), klemmt es senkrecht ein und stellt das Spectroskop S durch Drehung um die Achse L Fig. 50 ebenfalls senkrecht.

Der an dem Draht d steckende Spiegel Q (Fig. 52) wirft dann Licht durch die mit der Flüssigkeit gefüllte Röhre in das Spectroskop; der seitwärts am Spectroskop angebrachte kleine Spiegel m gibt von dem directen, von Q gespiegelten Licht ein Vergleichungsspectrum.

Fig. 55.



Zur Beobachtung von Geissler'schen Röhren setzt man eine Klemme H′ über, eine H″ unter das Spectroskop S (Fig. 55) und spannt in beide die dicken Enden der Geissler'schen Röhre ein.

Ueber die Beobachtung von Funkenspectren mit diesem In-

strumente wird später die Rede sein. Zu bemerken ist, dass dieses Instrument leicht transportabel ist. Alle Theile können von der Säule C abgenommen und in dem Kasten A Fig. 51, der auch als Postament dient, untergebracht werden; auch die Säule C, welche aus drei Stücken besteht, die sich zusammenschrauben lassen. In dem Kasten haben auch noch sechs Reagensröhren Platz.

§ 39. **Das Mikrospectroskop.** Handelt es sich um Absorptionsspectren mikroskopischer Körper, z. B. farbiger Flüssigkeiten in anatomischen Präparaten, farbiger fester Partien in mikroskopischen Thieren, Pflanzen oder Gesteinsdünnschliffen, so combinirt man das Spectroskop mit einem Mikroskop in der Art, dass der Spalt des ersteren mit dem Bilde, welches das Mikroskop durch Zusammenwirkung von Objectiv- und Collectivlinse entwirft, genau zusammen fällt. Sorby hat zuerst derartige Instrumente angewendet. Zeiss in Jena hat dieselben erheblich verbessert durch Einführung eines Messapparats von neuer Construction, welcher eine absolute und allgemein giltige Bestimmung heller oder dunkler Linien im Spectrum, durch directe Angabe ihrer Wellenlänge (s. § 45) auszuführen gestattet. Zu diesem Zwecke wird mittelst Spiegelung auf das Spectrum eine mikrometrische Scala projicirt, die durch ihre Theilung und Bezifferung die Wellenlänge an jeder Stelle des Spectrums (nach Angström) in Theilen des Mikro-Millimeters unmittelbar ablesen lässt. — Die Theilung der Scala geht bis zu den Einheiten der zweiten Decimalstelle; durch Schätzung lässt sich noch die dritte Stelle bestimmen. Zum bequemen Aufzeichnen der mit dem Apparat gemachten Beobachtungen

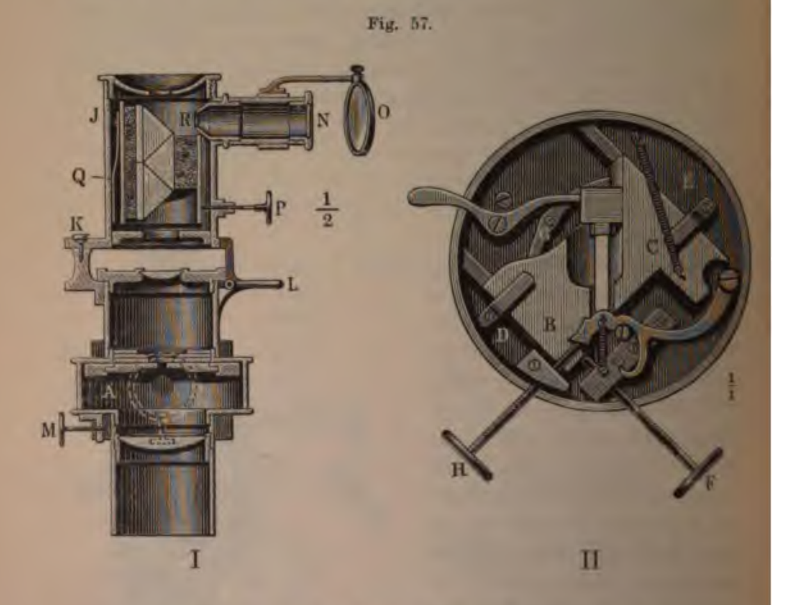
Fig. 56.



liefert Zeiss lithographirte Blätter, auf welchen die Wellenlängen, auf die Länge von 100 Mm. vergrössert, in Abständen von je 10 Einheiten vorgezeichnet sind. Wir geben die Beschreibung nach Sorby's (Fig. 56) und Zeiss's Skizze (Figur 57). Beide sind ähnlich. Der Durchschnitt (Fig. 56) des Sorby'schen Instruments steht senkrecht zu dem Durchschnitt Fig. 57 I.

Die Figur 57 II ist ein Horizontal-Durchschnitt in der Ebene D f Fig. 56 oder A Fig. 57 I.

Fig. 57.



A Fig. 57 I ist eine flache Trommel zwischen Collectivglas und Augenglas eines achromatischen Oculars, welche im Innern den Spalt, Vergleichsprisma etc. enthält. In Sorby's Figur 56 ist die Anordnung übersichtlicher.

B Fig. 56 ist eine cylindrische Hülse über dem Ocular, die das Amici'sche Prisma enthält. Sie trägt bei Zeiss die seitliche Röhre N Fig. 57 I, welche bei R ein kleines achromatisches Objectiv und in dessen Brennpunkt bei N die be-

zifferte Mikrometer-Scala enthält, die durch den Spiegel O beleuchtet wird. Die Hülse Q ist um den excentrischen Zapfen K drehbar und wird durch eine Sperrklinke L in der Axe des Oculars gehalten; nach Niederdrücken dieser Klinke lässt sie sich mit allen an ihr befindlichen Theilen um den Zapfen K zurückdrehen, so dass das Ocular frei wird. D Fig. 56 ist eine Platte mit federnden Klammern zur Befestigung von Präparaten, deren Spectrum mit Hilfe des Vergleichsprismas P beobachtet werden soll, das durch den Spiegel K Licht empfängt. Dieselbe Vorrichtung hat Zeiss's Instrument.

Das Vergleichsprisma wird mittelst des Hebels (in Fig. 57 II oben links sichtbar) vor die eine Spalthälfte geführt oder auch wieder zurückbewegt.

Die Schraube F Fig. 57 II regulirt die Weite des Spaltes; wird letzterer möglichst weit geöffnet, so ist der mittlere Theil des Ocularfeldes frei, so dass bei zurückgedrehtem Obertheil Q ein Präparat mit dem Mikroskop auf gewöhnliche Weise eingestellt werden kann. Die Schraube H regulirt die Länge des Spaltes. Die Schraube p (unterhalb der Röhre N Fig. 57 I) erlaubt eine leise Drehung des Prismenkörpers zur genauen Einstellung der Sonnenlinien gegen die Scala. Diese ist vor der Beobachtung so einzustellen, dass die Fraunhofer'sche Linie D (oder die Natronlinie) auf 0,589 trifft. — Der Parallelismus der Scale mit dem Spectrum wird durch Drehen ihrer Fassung herbeigeführt.

Das Mikro-Spectroskop wird wie ein gewöhnliches Ocular in den Tubus eines Mikroskopes eingesteckt und mittelst einer Klemmschraube M unterhalb der Trommel A in der gewünschten Stellung fixirt. Soll die Beleuchtung der Scale und des Vergleichsprismas von ein und derselben Lichtquelle aus erfolgen, so ist deren Stellung so zu wählen, dass die Mittellinie zwischen den Spiegeln K Fig. 56 und O Fig. 57 I auf diese Lichtquelle gerichtet ist.

Wenn das zu beobachtende Präparat eine grössere Ausdehnung besitzt, so braucht man überhaupt kein Objectiv am Tubus. Andernfalls verwendet man ein möglichst schwaches Objectiv mit grosser Oeffnung. In dieser Form

angewendet ist das Instrument sehr bequem zur Untersuchung von Krystallen, Glasplättchen, Flüssigkeitstropfen etc.

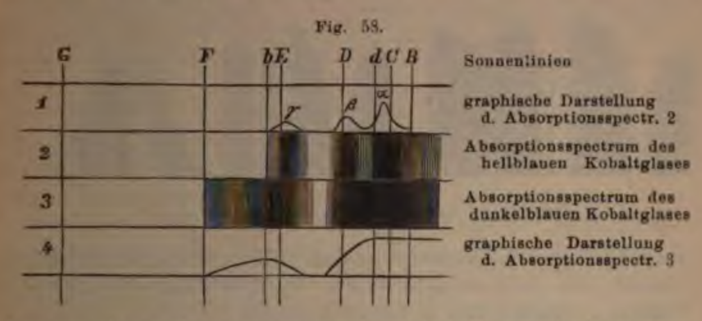
Da eine Veränderung des Abstandes zwischen der Scale und der Linse o den Werth der Scalentheile ändern würde, so müssen sehr kurzsichtige oder sehr weitsichtige Beobachter durch eine passende Brille (oder durch ein auf die Hülse Q Fig. 57 I gelegtes Brillenglas) eine mittlere Sehweite herbeiführen, um die Theilstriche und die Ziffern der Scala vollkommen scharf zu sehen. Bei den neuesten Zeiss'schen Instrumenten kann die Scala für jede Sehweite ohne Fehler eingestellt werden. Zur genauen Einstellung des Spectrums ist das Augenglas unterhalb der Hülse B verschiebbar. Es muss so gestellt werden, dass die Fraunhofer'schen Linien im Spectrum des Sonnen- oder Wolkenlichtes gleichzeitig mit der Scala deutlich erscheinen und bei einer Bewegung des Auges keine parallactische Verschiebung gegen die Theilstrichs erkennen lassen. Es ist ersichtlich, dass bei diesen Instrumenten das Augenglas zugleich als Collimatorlinse dient.

§ 40. **Irrthümer in Bezug auf die Beobachtung der Absorptionsspectra.** Die Absorptionsstreifen unterscheiden sich von den Emissionsstreifen, abgesehen von ihrer Helligkeit, dadurch, dass sie zumeist breiter und wesentlich unschärfer (verwaschener) sind. Diese Breite und Unschärfe tritt um so auffälliger hervor, je stärker die Dispersion der angewendeten Instrumente ist; der Streifen wird dann in einer Weise ausgedehnt und verwaschen, dass die Uebersicht über dieselbe und die Beobachtung ihrer Intensität ausserordentlich erschwert wird. Insofern sind hier für übersichtliche Beobachtungen, wie sie die Analyse fordert, Instrumente von kleiner Dispersion, wie die gewöhnlichen Taschenspectroskope weit vorzuziehen. Wer den auffälligen Unterschied zwischen Instrumenten starker und schwacher Dispersion erkennen will, der mag nur z. B. das Spectrum des Naphtalinroths mit einem Taschenspectroskop und einem Bunsenapparat beobachten. Diejenigen Personen, welche glauben, durch ein Instrument von grosser Dispersion in der Absorptionsspectralanalyse mehr ausrichten zu können, sind daher im Irrthum.

§ 41. **Graphische Darstellung der Absorptionsspectra.** Wir haben bereits oben über die graphische Darstellung der

Emissionsspectra gesprochen. Hier noch einige Worte in Bezug auf Absorptionsspectra. Wollte man die Absorptionsspectren so darstellen, wie man sie in Natur sieht, als Schatten auf lichtem Grunde mit mehr oder weniger verwaschenen Rändern, so würde die treue Darstellung eines Absorptionsspectrums eine umständliche Arbeit sein, die bei ungenügender Fertigkeit im Zeichnen zu manchen Fehlern führt. Man zieht desshalb auch hier die Darstellung durch Curven vor, wie sie Bunsen (§ 28) angegeben hat, indem man auf einer

Fig. 58.



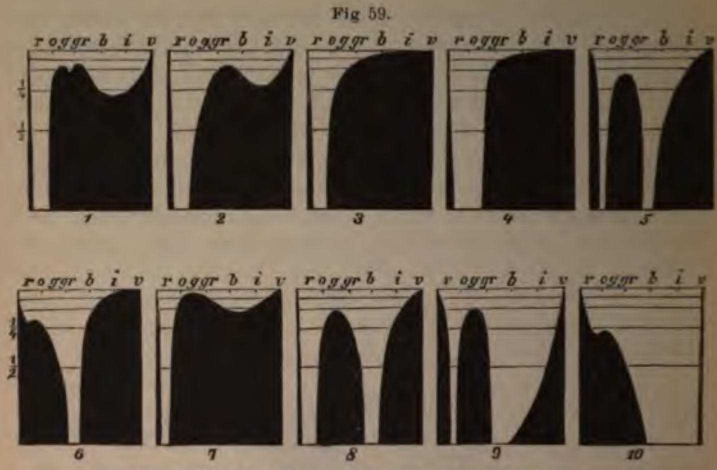
Horizontallinie als Abscisse, die durch die Fraunhofer'schen Hauptlinien abgetheilt ist, die Absorption, welche irgend ein Stoff zeigt, durch eine Curve ausdrückt, die um so höher steigt, je intensiver die Absorption ist. So gibt dünnes Kobaltglas drei Absorptionsstreifen Fig. 58 No. 2, die zum Theil in einander übergehen. Diese stellt man graphisch dar wie in Fig. 58 No. 1. Dickes Kobaltglas zeigt die Streifen zusammengeflossen, verbreitert (siehe Fig. 58 No. 3). Die graphische Darstellung dieses Falles ersieht man in Fig. 58 No. 4)*).

Eine genauere Angabe der Lage der Absorptionsstreifen nach Scalentheilen ist für die Praxis meist unnöthig, weil schon eine geringe Concentrationsänderung oder eine Veränderung des Brechungsindex der Lösung ihre Grenzen verrückt.

Für gewisse Fälle ist in diesem Werk zur Orientirung

*) Die Schattirung in dem Streifen 3 Fig. 58 ist nicht ganz naturtreu; sie erscheint rechts von D bei dickeren Gläsern völlig homogen, wie auch die Curve 4 andeutet.

Fig 59.



Darstellung der Absorptionsspectra nach J. Müller.

noch eine leicht kennbare Sonnen-Linie zwischen D und C benutzt, die auf — 10,5 liegt, wenn C auf — 17 steht. Verfasser nennt diese d (siehe Fig. 58).

Die beschriebene Darstellung ist die einfachere. Eine complicirtere, wo man aus der Figur die Absorptionen für verschiedene Concentrationen derselben Lösung ersehen kann, hat J. Müller angegeben.

Man theilt eine horizontale Abscisse r v. Fig. 59 durch die Sonnenlinien oder eine Spectralscala, zieht im Anfangspunkte eine Senkrechte und trägt darauf den Gehalt der Lösung nach unten ab, so dass die Länge der Abtheilungen dem Gehalt der Lösung (1 $^1/_2$ $^1/_4$ $^1/_8$ $^1/_{16}$) entspricht. In diesen Abtheilungen zieht man Horizontalen und trägt auf diesen entsprechend den Abtheilungen der Abscisse die Schattengrenze der Absorptionsstreifen nach der Beobachtung der Flüssigkeiten angegebener Concentration ein.

Verbindet man alsdann die einzelnen Theilpunkte durch eine Curve, so gibt diese eine Idee von dem Wechsel der Absorption mit der Verdünnung und wünscht man das Absorptionsbild für eine bestimmte Concentration, z. B. $^3/_8$, so braucht man nur an dem passenden Punkte der Ordinate eine Hori-

zontale zu ziehen; wo diese die Absorptionscurve schneidet, sind die Grenzen der Absorptionen für die betreffende Concentration. Diese Darstellungsweise gewährt ein Gesammtbild der Absorptionsverhältnisse, aber sie leidet an dem Uebelstand, dass sich die Grenzen der Absorptionsstreifen nicht immer sicher bestimmen lassen. Wo diese, wie beim Fuchsin an einer Seite stark verwaschen ist, gewährt die Müller'sche Darstellung kein ganz klares Bild. Fig. 59 enthielt Müller's Zeichnung der Absorptionsspectren von Karmin (1), Rhodaneisen, ätherische Lösung (2), dasselbe, wässerige Lösung (3), doppelchromsauren Kali (4), grüner Tinte (5), Schwefelsauren Kupferoxydammon und chromsauren Kali mit einander gemischt (6), Lakmustinctur (7), Chromalaun (8), Indigolösung (9), schwefelsauren Kupferoxydammon (10). Leider hat Müller nicht die Sonnenlinien, sondern eine willkürliche Scala ohne nähere Angabe als die der Farben (v. i. b. gr. g. o. r.) benutzt, so dass man über die Lage der Absorptionsstreifen nicht genau orientirt ist, ebenso fehlen die Angaben der absoluten Concentration der Lösungen und der Dicke. Müller's Darstellung hat bisher nur wenig Verbreitung gefunden.

§ 42. **Sorby's Scala.** Für feinere Messungen hat man Absorptionsspectroskope mit Scala construirt (s. u. das Mikrospectroskop von Zeiss). Für die meisten Bestimmungen reicht jedoch die Angabe nach den Sonnenlinien aus, um so mehr als die Absorptionsstreifen in ihrer Lage etwas schwanken. Bei Anwendung von Lampenlicht hat man scheinbar keinen Anhalt. Der Geübte ist jedoch im Stande, die Lage der F-Linie an der Grenze zwischen Grün und Blau zu erkennen; einen andern Anhalt gewährt die zuweilen aufblitzende Natronlinie.

Sorby benutzt zur Bestimmung der Lage der Streifen eine Quarzplatte von gewisser Dicke und 2 Nicols, die er in den Gang der Strahlen einschaltet; diese erzeugen eine Reihe Streifen, indem durch Interferenz in der Quarzplatte gewisse Strahlen ausgelöscht werden. Diese Streifen haben eine feste Lage und theilen das Spectrum in 12 ungleiche Abtheilungen, die Sorby wie in beistehender Fig. 59 mit Zahlen bezeichnet.

Die Intensität der Absorption bezeichnet Sorby durch Punkte und Striche wie folgt:

Gar nicht schattirt		Weisser Raum
Sehr leicht schattirt	.	Einfacher Punkt
Leicht schattirt	. .	Doppelpunkt
Mässig dunkel	— —	Doppelter Bindestrich
Sehr dunkel	—	Einfacher Strich.

Fig. 60.



Interferenzscala von Sorby.

Wenn diese Zeichen zwischen die Zahlen gedruckt sind, so bedeuten sie eine mehr oder weniger starke Absorption zwischen diesen Punkten des Spectrums nach obiger Scala gemessen; währenddem, wenn sie unter den Zahlen stehen, sie eine deutliche Absorption von der durch die verschiedenen Zeichen ausgedrückten Intensität bedeuten, deren Mittelpunkt auf der durch die Zahlen angegebenen Stelle der Scala liegt. Diese letztere Methode ist sehr einfach und passend und genügt oft, um alles Nöthige auszudrücken.

Capitel III.

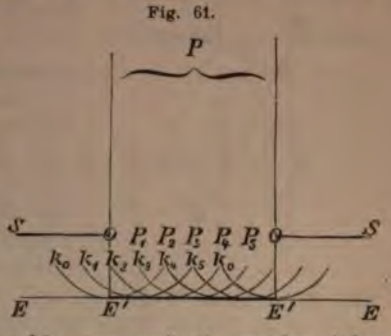
Das Beugungsspectrum.

§ 43. **Beugung.** Ausser durch Brechung (Refraction) lässt sich ein Spectrum auch durch Beugung (Diffraction) erhalten und dieses Spectrum hat gewisse interessante Eigenschaften, die es für wissenschaftliche Zwecke ausserordentlich werthvoll machen. Die Erzeugung desselben verlangt jedoch ein Gitter, welches aus zahlreichen auf Glas oder Metall geritzten Linien besteht und dessen Beschaffung kostspieliger ist als die eines Prismas.

Nimmt man das Spaltrohr eines Spectroskops heraus und sieht durch den engen Spalt nach einem hellen Licht, so erkennt man neben der hellen Lichtlinie des Spalts eine Reihe dunklerer Lichtlinien, diese entstehen durch Beugung.

Wenn ein Bündel Lichtstrahlen die Spaltöffnung trifft, so werden die in demselben befindlichen Aethertheilchen in Schwingung versetzt und diese veranlassen die Entstehung neuer Wellenkreise. Aus diesen resultirt zunächst eine Hauptwelle E E′, welche sich senkrecht zur Oeffnung fortpflanzt und auf einem gegenüberliegenden Schirm einen hellen Lichtfleck bildet. Ausserdem aber breiten sich auch Wellenkreise nach der Seite hin aus und sie werden daher Licht dorthin tragen, wo Schatten sein sollte.

Fig. 61.



Nehmen wir an, dass nur parallele Strahlen auf die Oeffnung fallen und dass die Wellenberge gleichzeitig von den einzelnen Punkten der Oeffnung ausgehen, so werden sie auch gleichzeitig in n m und p o Fig. 62 ankommen, da n m von D C gleich weit entfernt ist. Nun pflanzt sich aber die Wellenbewegung von D C aus auch in schiefer Richtung fort. Denkt man sich das schiefe Strahlenbündel Fig. 63 an einer

Fig. 62.



Stelle senkrecht abgeschnitten, so besteht zwischen den Randstrahlen, die von D und C ausgehen, ein Wegeunterschied der gleich ist D b.

Nun ist es bekannt, dass wenn ein Wellenberg mit

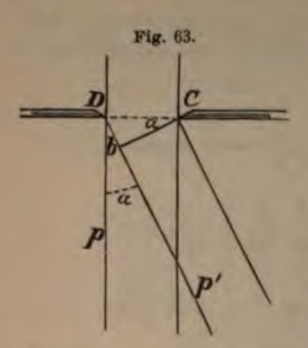


Fig. 63.

einem Wellenberge oder Thal mit Thal zusammentrifft, Verstärkung des Lichts erfolgt; wenn aber ein Wellenberg und ein Wellenthal zusammenfallen, so heben sich die entgegengesetzten Wellenbewegungen auf, es entsteht Dunkelheit.

Solche „Interferenzen" werden eintreten, sobald die parallelen Randstrahlen, die von D und C ausgehen, in einem Punkt durch eine Linse vereinigt werden. Nimmt man an, dass die Wegdifferenz d zwischen den beiden Strahlen gleich einer halben Welle ist (die ganze Wellenlänge rechnet man als die Länge von Wellenberg und Wellenthal zusammengenommen), so tritt dieses Zusammenfallen von Berg und Thal, d. h. die Auslöschung ein, wenn die beiden äussersten Strahlen durch eine Linse vereinigt werden. Die übrigen Strahlen des schiefen Bündels D C aber, deren Wegedifferenz offenbar kleiner als $^1/_2$ Wellenlänge ist, werden nicht ausgelöscht, sondern nur geschwächt werden. Es herrscht somit in der Richtung D p' Helligkeit, obgleich die beiden Randstrahlen, die von D und C ausgehen, sich auslöschen.

Nun ist die Differenz d der Wege der beiden Wellen, die von D und C ausgehen, leicht zu bestimmen. Ist nämlich die Breite der Oeffnung = B, der Winkel, den die schiefen Strahlen mit dem senkrecht durchgehenden D p (Fig. 63) bilden gleich α, so ist auch der Winkel bei C = α, weil die Schenkel desselben auf den Schenkeln des ersteren senkrecht stehen. Dann ist die Wegedifferenz D b = B sin α. Es erfolgt demnach in der Richtung D p', wenn die Wegedifferenz = $^1/_2$ Wellenlänge λ ist, d. h. für $\sin \alpha = \frac{\lambda}{2 \, . \, B}$ keine Auslöschung des Lichts, es wird also in der Richtung, die um α von der senkrechten D p abweicht, Helligkeit sein.

Anders ist es, wenn die Differenz D b = λ, d. h. gleich einer ganzen Wellenlänge ist; dann ist der Unterschied zwischen dem mittlern Strahl M Fig. 64 und dem Randstrahl D = D a, d. i. $\frac{\lambda}{2}$.

Dann wird der Strahl M den um die halbe Wellenlänge längeren Strahl auslöschen, ebenso ist der Gangunterschied zwischen irgend einem benachbarten Strahl rechts von M mit einem gleich weit von D abstehenden Strahl $= \frac{\lambda}{2}$ und es ist er-

Fig. 64.

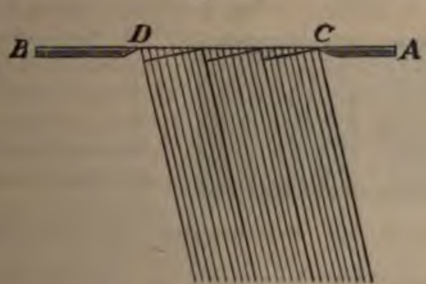


sichtlich, dass die Strahlen rechts von M die Strahlen links von M vollständig auslöschen werden, falls sie in einem Punkte [z. B. durch eine Linse vereinigt] zusammentreffen.

Diese Auslöschung wird also erfolgen, wenn

$$D\,b = \lambda = B \sin \alpha, \text{ also } \sin \alpha = \frac{\lambda}{B} \text{ ist.}$$

Fig. 65.



Ist nun der Gangunterschied zwischen D u. C $= \frac{3\,\lambda}{2}$, so kann man sich das Strahlenbündel in 3 Theile getheilt denken (Fig. 65). Die Strahlen des ersten Theils werden dann mit den gleichliegenden Strahlen des zweiten je um $^1/_2$ Wellenlänge dif-

eriren und dadurch auslöschen; der dritte Theil aber bleibt übrig. Dieses erfolgt für den Winkel $\sin \alpha = \frac{3\lambda}{2B}$.

Setzt man diese Betrachtung fort, so erkennt man leicht, dass Helligkeit bleibt, wo die Richtung der Lichtstrahlen folgende Winkel α mit den senkrecht zur Oeffnung auffallenden Strahlen bilden:

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{2B}, \frac{3\lambda}{2B}, \frac{5\lambda}{2B}, \frac{7\lambda}{2B} \ldots \frac{[2n-1]}{2} \frac{\lambda}{B}$$

dagegen entsteht Dunkelheit, wo die Winkel α sind

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{B}, \frac{2\lambda}{B}, \frac{3\lambda}{B}, \frac{3\lambda}{B} \ldots \frac{n\lambda}{B}.$$

Es werden demnach zur Rechten und zur Linken des senkrecht durchgehenden Strahlenbündels abwechselnde helle und dunkle Felder sich zeigen, die allmählich in einander über gehen (Fig. 66). Die Helligkeit der hellen Stellen wird natürlich abnehmen, je weiter sie von der Mitte abstehen, denn für

$$\sin \alpha = \frac{3\lambda}{2B}$$

kommt nur $^1/_3$ des Lichtbündels zur Wirkung, für

$$\sin \alpha = \frac{5\lambda}{2B}$$

nur $^1/_5$ u. s. w.

Fig. 66.



Daher erkennt man die weit von der Mitte entfernten „Beugungsstreifen" überhaupt nicht mehr. Nun sind aber die Wellenlängen der einzelnen Farben verschieden.

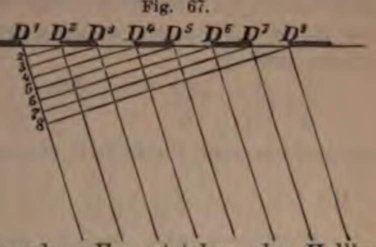
Das Violett hat die kürzesten, das Roth die längsten Wellen, daraus folgt, dass $\sin \alpha = \frac{\lambda}{2B}$ für Roth grösser ist, als für Violett, d. h. der erste helle Streifen für Roth liegt weiter ab von der Mitte, als der erste helle Streifen für Violett.

Die Lage der ersten hellen Streifen für Grün wird eine mittlere sein (siehe Fig. 66).

Fällt nun weisses Licht auf den Spalt, so resultirt daraus ein farbiges Beugungsbild, indem die hellen Stellen nach der Mitte hin violett, nach aussen hin roth gesäumt sind.

Andere Verhältnisse treten ein, wenn statt einer, mehrere Oeffnungen vorhanden sind. Denkt man sich solche von gleicher Breite und die Zwischenräume gleich dieser Breite (Fig. 67), so interferiren zunächst die Strahlen jeder einzelnen Oeffnung unter sich in derselben Weise, wie oben gezeigt wurde. Es entstehen also Helligkeiten in der Richtung des veränderlichen Winkels α, wenn

Fig. 67.



$$(1)\ \sin\alpha = \frac{\lambda}{2\,B},\ \frac{3\,\lambda}{2\,B},\ \frac{5\,\lambda}{2\,B}\ \ldots\ \frac{[2n-1]}{2}\ \frac{\lambda}{B}\ \text{ist.}$$

Dunkelheiten in der Richtung

$$(2)\ \sin a = \frac{\lambda}{B},\ \frac{2\,\lambda}{B},\ \frac{3\,\lambda}{B}\ \ldots\ \frac{n\,\lambda}{B}.$$

Die Helligkeiten werden sich, falls sie durch eine Linse zur Vereinigung gebracht werden, einander summiren und dadurch bedeutend stärker erscheinen als bei einer Oeffnung.

Nun aber interferiren auch die Strahlen der ersten Oeffnung mit denen der zweiten Oeffnung. Ist z. B. der Unterschied der Strahlen, die von D^1 und D^3 ausgehen, $^1/_2$ Wellenlänge, so heben sich die Strahlen der ersten Oeffnung mit denen der zweiten auf, indem jedem Strahl der ersten Oeffnung einer in der zweiten Oeffnung entspricht, der um eine halbe Wellenlänge kürzer ist.

Es entsteht demnach auch Dunkelheit, wo nach Fig. 63

$$D^1\,3 = \frac{\lambda}{2} = 2\,B\ \sin\alpha\ \text{ist.}$$

Dasselbe geschieht, wo der Unterschied

$$(3)\ D^1\,3 = \frac{3\,\lambda}{2},\ \frac{5\,\lambda}{2}\ \ldots\ \frac{[2\,n-1]\,\lambda}{2} = 2\ B\ \sin\alpha\ \text{ist.}$$

Es werden demnach eine Reihe neuer dunkler Streifen entstehen in der Richtung, wo

(4) $\sin\alpha = \frac{\lambda}{4B}, \frac{3\lambda}{4B}, \frac{5\lambda}{4B}, \frac{7\lambda}{4B} \ldots \frac{[2n-1]\lambda}{4B}$ ist.

Die Strahlen der dritten Oeffnung werden aber in gleicher Weise mit denen der ersten Oeffnung interferiren und Dunkelheit veranlassen, wenn die Wegeunterschiede $D^1 5$ der Strahlen, die von gleichliegender Kante D und D^5 ausgehen, sind

$$\frac{\lambda}{2}, \frac{3\lambda}{2}, \frac{5\lambda}{2} \ldots \frac{[2n-1]\lambda}{2} = 4B \sin\alpha;$$

sie werden also Dunkelheit erzeugen in den Richtungen

(5) $\sin\alpha = \frac{\lambda}{8B}, \frac{3\lambda}{8B}, \frac{5\lambda}{8B}, \frac{7\lambda}{8B} \ldots \frac{[2n-1]\lambda}{8B}$

Hierbei würden jedoch nur die Strahlen der ersten Oeffnung durch die der dritten Oeffnung ausgelöscht werden, nicht aber die Strahlen der zweiten. Anders ist es, wenn noch eine vierte Oeffnung hinzutritt.

Mit den Strahlen der zweiten Oeffnung interferiren dann die der vierten Oeffnung ebenso wie die der ersten mit denen der dritten, erzeugen also völlige Dunkelheiten wie in Gleichung (5).

Setzt man diese Betrachtung fort, so findet man, dass für 6 Oeffnungen Auslöschung erfolgt, wenn

(6) $\sin\alpha = \frac{\lambda}{12B}, \frac{3\lambda}{12B}, \frac{5\lambda}{12B} \ldots \frac{[2n-1]\lambda}{12B}$

und wenn die (gerade) Zahl der Oeffnungen = q ist, so erfolgt Auslöschung in den Richtungen:

(7) $\sin\alpha = \frac{\lambda}{2qB}, \frac{3\lambda}{2qB}, \frac{5\lambda}{2qB} \ldots \frac{(2n-1)\lambda}{2qB}$

Ist dagegen der Gangunterschied gleichliegender Strahlen benachbarter Oeffnungen gleich λ, so werden sie sich verstärken, solches geschieht also für 2 Oeffnungen, wo $\lambda = 2B\sin\alpha$, also

(8) $\sin\alpha = \frac{\lambda}{2B}, \left(\frac{2\lambda}{2B}\right), \frac{3\lambda}{2B}, \left(\frac{4\lambda}{2B}\right) \ldots\ldots$

Diese Verstärkung kann jedoch nur da stattfinden, wo die Strahlen einer Oeffnung nicht schon unter sich ausgelöscht sind.

Nun löschen sich die Strahlen einer Oeffnung nach Gleichung 2 allein bereits aus bei den Werthen von α, wo

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{B} \quad \frac{2\lambda}{B} \quad \frac{3\lambda}{B} \cdots \frac{n\lambda}{B}.$$

Demnach werden wir in der ersten Reihe der neuen durch 2 Oeffnungen erzeugten Helligkeitsmaximas, das 2te, 4te, 6te und 2nte Glied streichen müssen.

Dagegen fallen die durch eine Oeffnung erzeugten hellen Streifen (Gleichung 1)

$$\frac{\lambda}{2B}, \frac{3\lambda}{2B}, \frac{5\lambda}{2B}, \frac{7\lambda}{2B} \cdots \frac{[2n-1]\lambda}{2B}$$

mit den durch 2 Oeffnungen erzeugten hellen Streifen (Gleichung 8)

$$\frac{\lambda}{2B}, \frac{3\lambda}{2B}, \frac{5\lambda}{2B} \cdots \frac{[2n-1]\lambda}{2B}$$

zusammen und verstärken sich.

Für 4 Oeffnungen wird die erste mit der dritten und die zweite mit der vierten Helligkeit geben, wenn

$$\sin \alpha = \left(\frac{\lambda}{4B}\right), \frac{2\lambda}{4B}, \left(\frac{3\lambda}{4B}\right), \left(\frac{4\lambda}{4B}\right), \left(\frac{5\lambda}{4B}\right) \frac{6\lambda}{4B} \cdots\cdots \quad (9)$$

Die Verstärkung für 4 Oeffnungen kann aber ebenfalls nur da stattfinden, wo die gleichgerichteten Strahlen der ersten beiden Oeffnungen nicht bereits unter sich ausgelöscht sind.

Wir werden demnach von den hellen Stellen für 4 Oeffnungen, wenn wir diese mit der Liste der Dunkelheiten Gleichung (2 und 4) aus 2 Oeffnungen vergleichen, streichen müssen:

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{4B}, \frac{3\lambda}{4B}, \frac{4\lambda}{4B} \quad \frac{5\lambda}{4B} \cdots\cdot \frac{[2n-1]\lambda}{4B}$$

Die zwischenliegenden Werthe aber

$$\sin \alpha = \frac{2\lambda}{4B}, \frac{6\lambda}{4B} \cdots\cdot \frac{10\lambda}{4}$$

werden bleiben. Setzt man diese Betrachtung für mehrere Oeffnungen fort, so findet man 1) dass die ursprünglichen Helligkeiten unverändert an derselben Stelle sich finden werden, wie in Gleichung (1), d. h. wo

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{2B}, \frac{3\lambda}{2B}, \frac{5\lambda}{2B} \cdots \frac{[2n-1]\lambda}{2B},$$

aber bedeutend verstärkt durch das Zusammenwirken der Oeffnungen, 2) dass statt der dunklen Zwischenräume, welche bei einer Oeffnung allmählich in die Helligkeiten übergehen, sich eine ganze Reihe von Helligkeitsminima zeigen werden, nämlich ausser in der Richtung, wo

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{B}\ \frac{2\lambda}{B}\ \frac{3\lambda}{B} \cdots \frac{n\lambda}{B},$$

auch noch in den Richtungen

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{4B}, \frac{3\lambda}{4B}, \frac{5\lambda}{4B}, \frac{7\lambda}{4B}, \frac{9\lambda}{4B} \cdots \frac{(2n-1)\lambda}{4B}$$

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{8B}, \frac{3\lambda}{8B}, \frac{5\lambda}{8B}, \frac{7\lambda}{8B} \cdots\cdots \frac{(2n-1)\lambda}{8B}$$

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{12B}, \frac{3\lambda}{12B}, \frac{5\lambda}{12B}, \frac{7\lambda}{12B} \cdots\cdots \frac{(2n-1)\lambda}{12B}$$

Oder wenn q die Zahl der Oeffnungen ist

$$(8) \quad \sin \alpha = \frac{\lambda}{2q\ B}, \frac{3\lambda}{2q\ B}, \frac{5\lambda}{2q\ B}, \frac{7\lambda}{2q\ B} \cdots\cdots \frac{(2n-1)\lambda}{2q\ B}$$

Man ersieht daraus, dass je grösser die Zahl q, desto kleiner ist der Winkel, bei welchem Dunkelheiten zuerst auftreten. Diese werden also bei einer grossen Zahl Oeffnungen unmittelbar neben dem hellen Mittelstreifen sich zeigen. Nun finden sich alle möglichen Richtungen unter dieser Liste der Dunkelheiten vertreten.

Nehmen wir 100 Oeffnungen, so haben wir $q = 100$ also $\sin \alpha = \frac{\lambda}{200\ B}, \frac{3\lambda}{200\ B}, \frac{5\lambda}{200\ B}, \frac{7\lambda}{200\ B} \cdots$

dazwischen liegen die Werthe für 50 Oeffnungen:

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{100\ B} \cdot \frac{3\lambda}{100\ B} \cdot \frac{5\lambda}{100\ B} \cdot \frac{7\lambda}{100\ B} \cdots$$

u. s. w. u. s. w.

Es geht daraus hervor, dass bis zum ersten Helligkeitsmaximum bei $\sin \alpha = \frac{\lambda}{2\ B}$ kaum ein Punkt existirt, der nicht dunkel ist. Wir werden demnach statt der allmählichen Ab- und Zunahme von Helligkeiten, wie sie bei einer Oeffnung vorkommen, scharf begrenzte helle und dunkle Linien parallel dem Spalt finden. Den ersten hellen Streifen in der Richtung

$\sin \alpha = \frac{\lambda}{2\,B}$, den zweiten in der Richtung $\frac{3\,l}{2\,B}$. Diese hellen Streifen werden aber durch gegenseitige Verstärkung bedeutend heller erscheinen, als bei einer Oeffnung.

Nehmen wir nun an, wir hätten ein Spectroskopspaltrohr und setzen hinter die Linse eine Anzahl feiner Oeffnungen in Gestalt eines auf Glas geritzten Gitters, dessen Linien parallel dem Spalt stehen, so wird die Linse ein Bündel paralleler Strahlen auf das Gitter werfen und rechts und links davon werden sich farbige Bänder bilden parallel dem Spalt.

§ 14. **Das Beugungsspectrum.** Das erste Band ist da, wo $\sin \alpha = \frac{\lambda}{2\,B}$ den kleinsten Werth hat, also wo λ am kleinsten ist; wächst λ, so wächst auch α, wenn also eine Reihe Strahlen im auffallenden Licht sich befinden, deren Wellenlängen stetig wachsen, so wird auch $\sin \alpha = \frac{\lambda}{2\,B}$ stetig wachsen, d. h. es werden sich auch eine Reihe paralleler heller Streifen dicht neben einander legen. Da nun die Wellenlängen der einzelnen Farben des weissen Lichts ein solches stetiges Wachsthum zeigen, so werden die einzelnen Bestandtheile desselben nach ihrer Wellenlänge neben einander sichtbar werden und so entsteht das B e u g u n g s - s p e c t r u m. Fehlen Strahlen gewisser Wellenlänge, wie es thatsächlich der Fall ist im Sonnenlicht, so werden auch an der betreffenden Stelle $\sin \alpha = \frac{\lambda}{2\,B}$ die hellen Streifen fehlen, also werden die dunkeln Linien des Sonnenspectrums auch hier als dunkel erscheinen.

Das so erhaltene s i c h t b a r e Spectrum wird also anfangen mit dem Violett, dessen Wellenlänge λ^v am kleinsten ist und endigen mit dem Roth, dessen Länge λ^r am grössten ist, wird sich also erstrecken von

$\sin \alpha = \frac{\lambda^v}{2B}$ bis $\frac{\lambda^r}{2B}$ oder da λ^r nahezu $= 2\,\lambda^v$, von $\frac{\lambda^v}{2\,B}$ bis $\frac{\lambda^v}{B}$.

Dieses Spectrum heisst das e r s t e Spectrum.

Bei $\sin \alpha = \frac{3\,\lambda^v}{2\,B}$ beginnt das z w e i t e S p e c t r u m. Dieses

erstreckt sich bis $\frac{3\lambda^v}{B}$. Schon vorher aber beginnt bei $\frac{5\lambda^v}{2B}$ das dritte Spectrum, dessen Violett also mit dem Roth des vorhergehenden zusammenfällt. Man kann demnach nie das zweite Spectrum rein erhalten. Nun ist die Länge des ersten Spectrums L in Bogen, wenn α nur klein

$$L = \frac{\lambda^v}{B} - \frac{\lambda^v}{2B} = \frac{\lambda^v}{2B}.$$

2 B ist gleich der Entfernung der gleichliegenden Kanten zweier benachbarten Oeffnungen. Bezeichnet man 2 B mit a, die Zahl der Oeffnungen per Centim. in einem Gitter mit q, so ist $a = \frac{1}{q}$, also $L = \lambda^v q$.

Das Spectrum wird demnach um so länger sein, je feiner die Oeffnungen des Gitters sind, oder je grösser deren Zahl per Centimeter ist.

§ 45. **Berechnung der Wellenlängen.** Man ersieht aus der Gleichung $\sin\alpha = \frac{\lambda}{2B} = \frac{\lambda}{a}$, dass die Ablenkung von der Mitte des Beugungsfeldes um so grösser ist, je kleiner die Oeffnungen sind.

Es ist nun leicht, aus diesen Ablenkungen die Wellenlängen zu bestimmen.

Hat man für die Linie H im Violett die Ablenkung von der Mitte des Beugungsfelds $= n^0$ gefunden, so ist

$$\sin n^0 = \frac{\lambda}{a}, \text{ also}$$

$$(9) \quad \lambda = a \sin n^0 = \frac{\sin n^0}{q}.$$

In dieser Weise hat in der That Fraunhofer die Wellenlängen der einzelnen Farben zuerst bestimmt und so sind auch Angströms, Mascarts, v. d. Willigens, Eisenlohrs und Ditscheiners u. a. Tafeln der Wellenlängen entstanden.

§ 46. **Vorzüge des Beugungsspectrums.** Das Beugungsspectrum hat vor dem Brechungsspectrum den Vorzug, *dass die Ablenkung der Strahlen der Wellenlänge proportional ist*, denn nach Gleichung (9) verhält sich

$$\lambda : \lambda' = \frac{\sin\,\alpha}{q} : \frac{\sin\,\alpha'}{q} = \sin\,\alpha : \sin\alpha'$$

oder bei kleinen Winkeln bis zu 10°, für welche der sinus dem Bogen nahe gleich ist $= \alpha : \alpha'$.

Das ist ein wesentlicher Unterschied von dem Brechungsspectrum, in dem bekanntlich die stärker brechbaren Strahlen im Verhältniss viel stärkere Ablenkung erfahren als die schwächer brechbaren, so dass das blaue Ende des Spectrums ungewöhnlich in die Breite gezogen erscheint gegenüber dem gelben.

Dann ist die Breite der Farbenfelder bei den verschiedenen Glassorten ausserordentlich verschieden, so dass Vergleiche verschiedener Spectren dadurch sehr erschwert werden, während die Breite beim Beugungsspectrum stets der Wellenlänge proportional ist, wenn auch entsprechend der Breite der Oeffnungen die Länge der Spectren sehr verschieden ausfällt.

Man gibt daher in genaueren wissenschaftlichen Untersuchungen die Lagen gewisser Linien im Spectrum neuerdings durch ihre Wellenlängen an. Um diese aus dem Sonnenspectrum ableiten zu können, hat Angström die Wellenlänge von einer Anzahl Linien des Sonnenspectrums mittels Nobert'scher Gitter mit 300 bis 500 Linien auf $^1/_{12}$ Pariser Zoll gemessen. Daraus hat er durch einfache Interpolation die Wellenlänge der meisten zwischenliegenden Linien abgeleitet, von der Annahme ausgehend, dass die Wellenlänge zwischen zwei nahe liegenden Linien in demselben Maasse wächst wie die Ablenkung. So sind etwa 2000 Linien des Sonnenspectrums bestimmt und in Tabellen eingetragen. (Recherches sur le spectre normal du soleil avec atlas Upsala W. Schulz 1868.) Thalen hat später auch die Wellenlängen zahlreicher mit den elektrischen Funken erzeugten Metalllinien bestimmt. (Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. (3) VI 1868.) Dieselben sind ebenfalls in Angström's Atlas enthalten.

Das Beugungsspectrum hat den Vorzug, frei von Absorbtioneinflüssen zu sein. Durchsichtige Medien absorbiren verschiedene Theile des Spectrums in ungleichem Grade, z. B. Crownglas das Ultraviolett, Wasser einen Theil des Ultraroth. Dadurch sind die Helligkeits-, Wärme- und chemische Wirkungen des Brechungsspectrums wesentlich beeinflusst.

Das Beugungsspectrum, welches durch eine Anzahl Oeffnungen entsteht, zeigt solche Differenzen nicht. Es ist unbeeinflusst durch ein Medium und selbst wenn das Gitter auf Glas geritzt sein sollte, so kann das so dünn gewählt werden, dass die Absorption auf ein Minimum herabgedrückt ist.

Diese Vorzüge sind sehr wichtig. Man hat im Gegensatz zu dem von den Glassorten beeinflussten, sehr veränderlichen Brechungsspectrum das Beugungsspectrum das typische genannt, weil es als Typus als Muster dient, auf das man alle feineren Spectralbeobachtungen zurückführt.

Ein Punkt, der die Anwendung von Gitterspectren sehr beeinträchtigt, ist ihre geringe Helligkeit. Bei Prismen wird alles auf die Collimatorlinse fallende Licht zur Spectrumbildung verwendet, nur ein Bruchtheil geht durch Reflexion und Absorption verloren. Beim Gitter geht dagegen der grösste Theil des Lichts ungebeugt hindurch und dadurch für die Spectrumbildung verloren. Der Rest zerstreut sich nach allen Richtungen seitwärts zum Gitter, wird z. Th. durch Interferenz vernichtet und was übrig bleibt concentrirt sich nicht auf ein Spectrum, sondern vertheilt sich auf viele.

§ 47. **Beobachtung des Beugungsspectrums.** Will man ein Beugungsspectrum beobachten, so stellt man eine Gitterplatte von mindestens 500 Linien per Centim. unmittelbar hinter die Collimatorlinse eines Spectralapparats senkrecht zur Axe, so dass die Linien dem Spalt parallel sind, nimmt das Prisma weg und dreht nun das Fernrohr zuerst so, dass es mit dem Collimatorrohr in einer Richtung liegt, dann sieht man das weisse Beugungsmittelfeld und kann den Spalt scharf einstellen unter denselben Verhältnissen, wie dieses oben beschrieben worden ist.

Dreht man nachher das Fernrohr nach der rechten oder linken Seite, so sieht man alsbald das erste Beugungsspectrum, später das zweite, das allmählich in das dritte übergeht. Je enger die Gitterlinien stehen, desto breiter ist das Spectrum. — Bei Spiegelgittern beobachtet man selbstverständlich das reflectirte Licht.

§ 47a. **Wellenlängentafel.** Zur Orientirung über die Wellenlängen der Hauptlinien im Sonnenspectrum geben wir die Tabelle auf p. 80. Dieselbe enthält die Angaben der Wellen-

längen nach Angström, die Stellung der Linien in der Scala von Kirchhoff und in der vorletzten Columne die Angaben über die Intensität und Breite der Linien. Die Dunkelheit der Linien ist durch 1 2 3 . . . 6 bezeichnet, so dass 1 die geringste und 6 die tiefste Schwärze bedeutet, die Breite durch a b c d . . . g, so dass a die kleinste und g die grösste Breite darstellt.

In neuer Zeit ist speciell für astronomische Zwecke eine neue Bestimmung der Wellenlängen der wichtigsten Sonnenlinien durch Müller und Kämpf erfolgt (Publikationen des astrophys. Observatoriums, Potsdam, Band V). Dieselben haben 300 Linien vom Sonnenspectrum mit Gittern bestimmt, während Angström sich auf die neun Hauptlinien Fraunhofer's von A. bis H beschränkt hat und alle übrigen in seinem Atlas enthaltenen indirect gefunden hat.

Müller und Kämpf's Werthe sind daher genauer. Dennoch ist die Differenz zwischen Müller und Kämpf und Angströms Werthe nicht gross; sie schwankt von 0,060 bis 0,130 Milliontel Millimeter. In allen Fällen, wo man die Wellenlängen bis auf 0,05 Millimeter genau erhalten will, genügt es zu den Angström'schen Werthen 0,10 zu addiren.

§ 47b. **Spiegelgitter.** Die lichtstärksten Gitter sind die Spiegelgitter, welche man erhält, wenn man mit dem Diamant Linien auf Spiegelmetall ritzt. Diese Gitter stellt Wanschaff in Berlin in trefflicher Qualität her. Leider leiden dieselben leicht in der von sauren Dämpfen erfüllten Luft der Laboratorien.

§ 48. **Concavgitter.** Anstatt eine besondere Gitterglasplatte zwischen Collimator- und Fernrohr zu setzen, könnte man das Gitter auch direct auf die Fernrohrlinse selbst ritzen und dadurch die besondere Gitterplatte ersparen. Solches ist bis jetzt noch nicht geschehen.

Aber wohl hat man Spiegelgitter statt auf einem ebenen Spiegel auf einem Metall-Hohlspiegel geritzt und dadurch die besondere Gitterplatte erspart. Da ein Hohlspiegel an sich objective Bilder liefert, so ist es klar, dass, wenn man demselben einen erleuchteten Spalt gegenüber stellt, er ein objectives Bild desselben entwerfen wird, und ist er mit einem Gitter versehen, so liefert er eine Folge von farbigen Spalt-

(Fortsetzung p. 82.)

Tabelle der Wellenlängen für die wichtigsten Linien des Sonnenspectrums nach **Angström** und der Scala von **Kirchhoff**.

Linien nach Fraunhofer	Wellenlänge in Milliontel eines Millimeters nach Angström	Scalentheile nach den Tafeln von Kirchhoff	Intensität und Breite nach Kirchhoff	Irdischer Stoff, dieselben Linien liefernd und Bemerkungen
A	760,4	404,1	6	Verwaschen an den Rändern
B	686,7	592,6	6 c	Verwaschen an den Rändern
C	656,21	694,1	6 c	Wasserstoff Hα
	—	711,5	—	
	—	719,5	—	
	619,2	849,7	3 c	Eisen
	616,3	863,9	5 b	Calcium
	614,3	874,3	4 b	Baryum
	613,9	877,0	4 c	Eisen
	612,4	884,9	4 b	Calcium, Cobalt
	610,5	894,9	2 c	Calcium
D^1	590,0	1002,8	6 b	Natrium
D^2	589,212	1006,8	6 b	Natrium
	—	1200,4	—	
	561,80	1207,3	5 g	Eisen
	—	1280,0?	—	
	—	1324,0?	—	
	546,0	1343,5	6 c	Eisen
	537,4	1421,6?	5 b	Eisen
	533,2	1463,0	5 c	Eisen, Doppelt
E	526,913	1522,7	6 c	Eisen, Calcium
	527,3	1523,7	6 c	Eisen
	523,7	1569,6	5 c	Eisen
	—	1577,5	—	
	518,8	1634,1	6 c	Magnesium

Tabelle der Wellenlängen für die wichtigsten Linien im Sonnenspectrum. (Fortsetzung.)

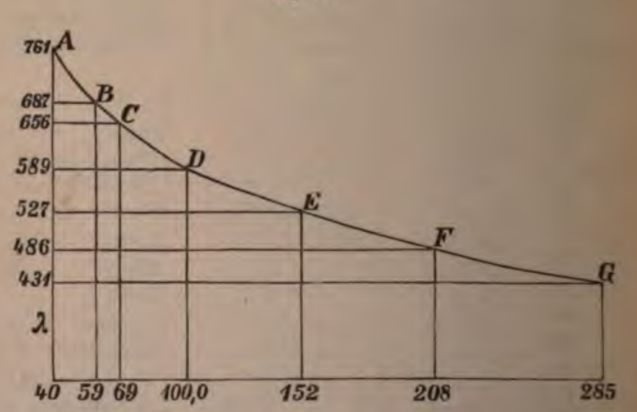
Linien nach Fraunhofer	Wellenlänge in Milliontel eines Millimeters nach Angström	Scalentheile nach den Tafeln von Kirchhoff	Intensität und Breite nach Kirchhoff	Irdischer Stoff, dieselben Linien liefernd und Bemerkungen
b	517,7	1648,8	6 f	Magnesium
	517,3	1653,7	6 b	Eisen, Nickel Verwasch. a. d. Ränd.
	517,2	1655,6	6 c	Eisen, Magnesium Verwasch. a. d. Ränd.
	—	1750,4?	—	
	—	1777,4?	—	
	—	1834 ?	—	
	496,1	1961,0	4	Eisen
	489,5	2041,4	6 b	Eisen. Doppelt
	487,4	2066,6	5 c	Eisen. Doppelt
F	486,072	2080,0	6 g	Wasserstoff H β
	—	2309	—	
	—	2489,4?	—	
	438,6	2721,2	6	Eisen. Sehr breit
	434,3	2798,6	6	Wasserstoff H γ Verwasch. Breit
	432,8	2821,9	6	Eisen
G	430,725	2854,4	6	Eisen
	427,5	—	—	Eisen
	426,2	—	—	Eisen
	422,9	—	—	Calcium. Doppelt
	414,7	—	—	Doppelt
	410,4	—	—	Wasserstoff H δ; die 4. Linie in den Fixsternen 1. Typ.
	407,5	—	—	Eisen. Stark
	406,6	—	—	Eisen. Stark
	404,8	—	—	Eisen. Stark
H_1	396,81	—	—	Calcium
H_2	393,3	—	—	Calcium

bildern, d. h. Spectra. Solche Concavspiegelgitter fertigte zuerst Rowland in Baltimore.

Rowland publicirt neuerdings seine auf Grund von Concavspiegelgittermessungen erhaltenen sehr genauen Wellenlängen in Silliman's Journal Nr. 33 p. 182 in Bezug auf folgende Hauptlinien: A (Rand) 7593,975, B (Rand) 6867,382, C 6562,965, D^1 5896.080, D^2 5890,125, E 5269,649, F 4861,428, G 4307,961. Im Nenner dieser Zahlen ist 10^7 zu setzen. Die Sonnen-Coronalinie 1474 Kirchhoff, welche die Astronomen interessirt, erhält nach R. die Wellenlänge 5316,803.

§ **49. Ausdruck der Scalentheile in Wellenlängen.** Um die Scalenangaben gewöhnlicher Spectralapparate in Wellenlängen auszudrücken, bestimmt man genau die Scalentheile verschiedener charakteristischer Linien. Am besten wählt man dazu die unten folgenden. Dann schreibt man die von andern Beobachtern bestimmten Wellenlängen daneben (s. u.)

Fig. 68.



Man fertigt nach dieser Liste eine Tabelle aus, von der mit der Erfahrung übereinstimmenden Annahme ausgehend, dass die Wellenlängen zwischen zwei nahe stehenden Linien proportional den Scalenabständen wachsen.

Steht z. B. A (Sonne) auf Scalentheil 40, B auf Scalentheil 59, so ist der Abstand beider = 59—40 = 19.

Für diesen Abstand nimmt die Wellenlänge von B nach A nach obiger Tabelle zu um die Differenz beider Wellenlängen 761—687, d. i. = 74, daher steigt die Wellenlänge für 19 Scalentheile um 74, d. i. für einen Scalentheil um 3,9, sie wird also für Scalentheil 58 sein 687 + 3,9 = 690,9.

Natürlich gilt dieses nur für den Raum zwischen A und B; für andere Stellen des Spectrums wachsen die Wellenlängen mit den Scalentheilen in anderm Verhältniss, wie aus der Curve A B C . . . G Fig. 68 hervorgeht, wo die Scalentheile als Abscissen, die Wellenlängen als Ordinaten aufgetragen sind.

Wenn man zur Construction dieser Curve möglichst viel Linien angewendet und sie in grossem Maassstabe gezeichnet hat, so kann man annähernd aus dieser die Wellenlänge eines jeden Theilstrichs der Scala erhalten, wenn man eine Senkrechte in dem Theilstrich errichtet und die Länge derselben bis zur Curve bestimmt. Sicherer führt Berechnung zum Ziele.

Folgende Linien sind dazu von Lecoq de Boibaudran empfohlen worden:

	[Scalentheil] nach Lecoq	Wellenlänge	Bemerkungen
K	65,55	768,0	(Mitte zwischen d. beiden Linien)
Sonne B	77,81	686,7	
Li	80,78	670,6	
$H\alpha$	83,71	656,2	(C der Sonne)
Cd	86,25	643,8	
Zn	88,0	636,1	
Li	94,15	610,1	
Na	100	589,2	(Mitte zwischen d. beiden Linien)
Cu	103,25	578,1	
Cu	105,25	570,0	
Pb	109.00	560,7	
Ag	114,00	546,4	

*) Die Sonnenlinien würden mit Zugrundelegung der Tabelle p. 80 bei Lecoq folgende Lage haben: A 66,46, B 77,66, C und D wie $H\alpha$ und Na, E 121,5, b 126, F wie oben, G 180,54, h 200,5, H wie oben. Wir haben diese Linien in Lecoq's Tafeln eingetragen

Scalentheil nach Lecoq		Wellenlänge	Bemerkungen
Tl	118,40	534,9	
Ag	124,40	520,8	
Cd	130,03	508,5	
H$_\beta$	141,75	486,1	(F der Sonne)
Cd	152,83	476,7	
Sr	157,60	460,7	(die bekannte blaue Strontianlinie)
Fe	174,28	438,3	
Fe	180,80	430,7	
Ca	188,25	422,6	
Jn	200,83	410,1	
Ca	216,33	396,8	(H' der Sonne)
Ca	220,75	393,3	(unsicher)

Eine Genauigkeit bis auf die zweite Decimale, wie bei Lecoq ist bei gewöhnlichen chemischen Untersuchungen nicht nöthig.

Eine höhere Genauigkeit als auf $^1/_4$ Theilstrich der Scala wird man bei kleineren Instrumenten schwerlich erzielen.

Wir rathen Praktikern, eine Wellenlängen-Tabelle für ihre Instrumente mit Hülfe der Linien der fettgedruckten Elemente zu fertigen. Man nehme dazu noch die violette Linie des Quecksilberfunkens auf Theilstrich 176,5 Lecoq und 436 Wellenlänge.

Auf den beigegebenen Nachbildungen der Lecoq'schen Tafeln (s. spectres lumineux p. M. Lecoq de Boisbaudran Paris 1874) sind die betreffenden Metallinien, von deren Erzeugung später die Rede sein wird, verzeichnet. Nur ist auf unsern Tafeln die Natronlinie statt mit 100 [wie oben bei Lecoq] mit 0 bezeichnet.

Abschnitt II.

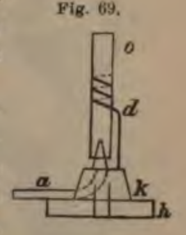
t- und Wärmequellen für die Emissions-Spectralanalyse.

50. Flammen. Für Anstellung von Emissionsversuchen
n wir Wärmequellen, welche die zu untersuchenden
verdampfen. Solche müssen eine hohe Temperatur
Die Spiritusflammen reichen dazu nicht aus. Besser
öthrohrflammen. Das bequemste Verdampfungsmittel
r der Bunsenbrenner. Die Form desselben ist bekannt.
fache Brenner reicht für die meisten Versuche aus.
rosse Vortheil des Brenners ist, dass er in seinem
nkegel kein störendes Eigenspectrum liefert. Dagegen
der Innenkegel ein Spectrum mit grünen Banden, wel-
an nicht mit dem Spectrum eingebrachter Stoffe ver-
ln darf. Die Temperatur der Bunsenflamme schätzt
f 1350° C.

icht selten spritzen Säuren oder chlor-
de Salze auf das Lampenrohr und liefern
ine blau-grüne Flamme mit einem
rspectrum.

esshalb empfiehlt sich für gewisse Unter-
gen der vom Verfasser zuerst (1864) con-
Glasbrenner, den jeder aus Glasröhren
em Kork k, einem Hölzchen h und einem
l leicht selbst anfertigen kann Fig. 69.

Fig. 69.



m Einführen der Probe in die Flamme benutze man
röhren geschmolzene Platindrähte r mit Ständer s s
). Die Drähte sind, falls sie schon gebraucht waren, mit

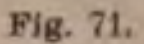
Fig. 70.



verdünnter Salzsäure zu kochen und zuwaschen, so dass sie für sich allein keine wahrnehmbare Reaction ausser der des Natrons geben, welche erst beim Glühen verschwindet. Man prüfe die Drähte in der Flamme, ehe man die Probe hineinbringt.

Man nehme nur ganz vorzüglich brennende Lampen. Bei schwachbrennenden ist die Temperatur oft so niedrig, dass manche Spectrallinien gar nicht zum Vorschein kommen.

Auf dem Lande oder in kleinen Städten, wo es an Gas gebricht, nimmt man als besten Ersatz eine Wasserstoffflamme, die Verfasser für diese Zwecke zuerst empfahl. Am bequemsten ist für ihre Herstellung ein Kipp'scher Apparat. Um Kalklinien in der Flamme zu vermeiden, lasse man die Flamme aus einer Platinspitze brennen.


Fig. 71.



Bei Benutzung des Kipp'schen Apparats legt man einen Kautschukring als Deckel auf den untern Hals, füllt Zinkblech in das Mittelgefäss (wobei man das obere so weit als nöthig lüftet), setzt dann das Obergefäss fest ein und füllt mit Schwefelsäure, welche bis auf das zehnfache oder fünfzehnfache ihres Volumens mit Wasser verdünnt ist. Dann öffnet man den im Kautschukstöpsel befindlichen Hahn h und lässt das Gas

entströmen, bis eine im Reagensglas aufgefangene Probe am Licht nicht mehr explodirt. Erst dann kann man ohne Gefahr das direct ausströmende Gas entzünden. Schliesst man den Hahn, so drängt das entwickelte Gas alsbald die Säure heraus und die Entwickelung hört auf. Als Brennerrohr b wird ein Kugelrohr benutzt, welches die Feuchtigkeit theilweise zurückhält. Noch besser geschieht dieses, wenn man das Gas durch ein Rohr mit Baumwolle leitet, oder zwischen Entwickelungsflasche und Brennerrohr eine Waschflasche einschaltet. Das so erhaltene Gas brennt mit einer ganz schwach leuchtenden Flamme, die im Spectralapparat eine geringe Helligkeit im Grün, aber keine Linien liefert, sehr heiss ist und gewisse Metallverbindungen zu verflüchtigen gestattet. Man hält die Röhre b mittelst Klemmen in senkrechter Lage. Die Flamme muss mindestens 2 cm lang sein. Zuweilen erscheinen darin Kalklinien durch Zersetzung des Glases durch die mitgeführte Säure.

Das Kugelrohr benutzt man ferner um Substanzen wie $Cu\,Cl_2$ etc. in Wasserstoff zu verflüchtigen, um sie in der Flamme zu erkennen.

Man erhielt durch Verflüchtigung in der Wasserstoffflamme keineswegs immer das Spectrum des gegenwärtigen Metalls der hineingebrachten Verbindung, sondern oft das Spectrum des Oxyds; so gibt Eisenchlorid in dieser Weise das Spectrum des Eisenoxyds, Manganchlorid das Spectrum des Manganoxyds.

Man kann diese Methode noch dadurch modificiren, dass man den Wasserstoff durch Brom oder erwärmtes Jod leitet, dann gelingt es gewisse Brom- und Jodverbindungen zu verflüchtigen, z. B. Jod- und Brom-Kupfer.

Die Bunsen- und die Wasserstoffflamme reichen nur für die Verdampfung weniger Stoffe hin, wie die leichtflüchtigen Verbindungen der Alkalien, alkalischen Erden (mit Ausnahme des Magnesiums), des Mangans, Kupfers, Bleies und Goldes.

Für die übrigen Verbindungen bedarf man stärkere Heizquellen, dahin gehört zunächst das Knallgasgebläse.

§ 51. **Knallgas.** Dieses bildet in seiner vollkommensten Form eine Wasserstoffflamme, in die Sauerstoff geblasen wird.

Die Temperatur dieser Flamme ist am höchsten, wenn Gase in dem Verhältniss von 2 Volumina H auf 1 Volum

Fig. 72.



zusammentreten. Man thut am besten, diese Gase vorhe bereiten und in grossen Gummisäcken aufzufangen, werden zwischen 2 Bretter gelegt und mit Gewichten gedr Die Gase strömen alsdann in die Knallgaslampe, welc der einfachsten Form aus einem doppelten Kupferrohr be (Fig. 72).

In das innere Rohr tritt der Wasserstoff, in äussere der Sauerstoff. Durch Drehung der Hähne man die Verbrennung leicht reguliren. Man lässt ers Wasserstoff für sich brennen, leitet dann allmählich Saue hinzu, bis die Flamme am kleinsten geworden ist; erzeugt sie die grösste Hitze. Für Verflüchtigung Stoffe ist jedoch ein Wasserstoffüberschuss vortheilhafter. Sauerstoff kann man auch Chlor in die Lampe leiten, we aus einem Glasgasometer kommt; so hat Mitscherlich reinen Spectren von $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$ erh

ist die Temperatur dieser Flamme sehr niedrig, so dass
ie Verbindungen gar nicht ins Glühen gelangen. Man
ht dieses jedoch durch einen Ueberschuss von Wasserstoff.
des Wasserstoffs benutzt man sehr häufig Leuchtgas.*)
dings hat Linnemann durch Verstärkung des Drucks
Gase Knallgasgebläse von ausgezeichneter Wirksamkeit
rgebracht, die beim Zirconlicht von Schmidt & Haensch
ndung finden, indem die Flamme eine Zirconplatte (Fig. 72)
Veissgluth bringt.

Diese Hülfsmittel, Metallspectra zu liefern, müssen als
unvollständig gelten. Die Löthrohrflamme hat man zu
Zweck noch nicht genügend ausgenutzt. Die Gebläse-
htungen der Praxis, welche Gichtflammen, wie z. B. die
merflamme erzeugen, geben ebenfalls höchst interessante
alerscheinungen, auf die wir noch zurückkommen werden.
Verbrennen von Metalldrähten in Luft oder Sauerstoff
Chlor führt nur in einzelnen Fällen zum Ziel.

§ 52. **Der elektrische Funke.** Wenn Knallgas zur
chtigung der Metalle nicht ausreicht, so muss man
nderen Hülfsmitteln greifen, um die Spectren der
e zu erhalten und das sicherste ist der elektrische
. Wenn ein elektrischer Funke zwischen verschiedenen
en überschlägt, so zeigt derselbe stets eine auffallend
iedene Farbe; so springt der Funke zwischen Queck-
sehr hell weiss, zwischen Kupferpolen oder Elektroden
grünlicher Farbe über. Diese verschiedene Farbe des
n rührt daher, dass derselbe aus glühenden Metall-
nen besteht, welche durch die Elektricität fortgerissen,
chtigt und von einem Pol zum andern übergeführt
n. Diese glühenden Metalltheilchen leuchten nun je
ihrer Natur in verschiedenfarbigem Lichte, welches, mit
pectroskop untersucht, deutliche Linien zeigt, die in der
viel zahlreicher sind als die Linien, welche Alkali-
Erdalkalimetalle geben.

---

*) Wir bemerken noch, dass die innere Knallgasflamme re-
nd, die äussere oxydirend wirkt und dass demnach letztere
las Spectrum des Oxyds liefert.

Aber wie dort, so findet man auch hier, dass jedes Metall seine eigenthümlichen Linien hat, die, wenn sie sich auch scheinbar nahe stehen, sich dennoch durch die Brechbarkeit unterscheiden. Angström wies nun nach, dass durch den Funken nicht nur das Metall, sondern auch die zwischenliegende Luft zum Glühen erhitzt wird und so liefert der Funke neben dem Spectrum des Metalls stets ein Spectrum der Luft, welches, wie wir später sehen werden, wenn die Pole nahe stehen und man nur einfache Funken anwendet, nur aus Banden besteht (Tafel I Spectr. 1, 2), bei fernstehenden Polen aber und bei verstärkten Funken aus Linien (Tafel I, No. 3). Diese Luftspectra oder Elektrodenspectra stören zum Theil die Beobachtung der Metallspectra. Wie wir dieselben vermeiden, resp. eliminiren, soll später gezeigt werden. Diese Luftlinien erkennt man nun daran, dass sie stets dieselben bleiben, wenn man auch noch so verschiedene Elektroden anwendet, während die Metalllinien mit dem Metall selbst wechseln. Beim elektrischen Funken beobachtet man schon mit blossem Auge hellere Stellen in der Nähe der Pole, blässere Stellen zwischen beiden. Erstere zeigen das Metallspectrum, die mittleren Stellen das Luftspectrum.

§ 53. **Funkengeber und Batterie.** Zur Erzeugung des elektrischen Funkens bedient man sich entweder einer Elektrisirmaschine (die Holz'sche Influenzmaschine wird sich hierbei als die praktischste erweisen), oder besser des Inductionsapparats oder Funkengebers. Letztere Vorrichtung ist entschieden bequemer und billiger.

Ein Inductionsapparat besteht aus zwei isolirten ineinander steckenden Drahtrollen mit vielen Windungen. Geht durch die eine Drahtrolle plötzlich ein elektrischer Strom, so wird in der andern Drahtrolle ein ähnlicher Strom in entgegengesetzter Richtung erzeugt; wird der erste (primäre) Strom wieder unterbrochen, so entsteht in dem Nebendraht ein Strom in gleicher Richtung mit dem Hauptstrom. Der letztere Strom ist der stärkere. Nähert man die Drahtenden des Nebendrahts einander, während in der Hauptspirale ein elektrischer Strom beginnt, so springt ein schwacher Funke über, beim Aufhören des primären Stroms ein stärkerer. Diese

Funken kann man stärker erhalten, wenn man die Nebenspirale sehr lang macht und einen Cylinder von weichem Eisen oder ein Bündel von Eisendrähten hineinsteckt. Diese Verstärkung kommt dem Oeffnungstrom zu gute.

Zur Erzeugung von Funken durch Induction benützt man nun eine Vorrichtung, durch welche ein rasches Oeffnen und Schliessen des erregenden Stroms erfolgt. Dieses geschieht am besten mit Hülfe des sogenannten Neef'schen Hammers.

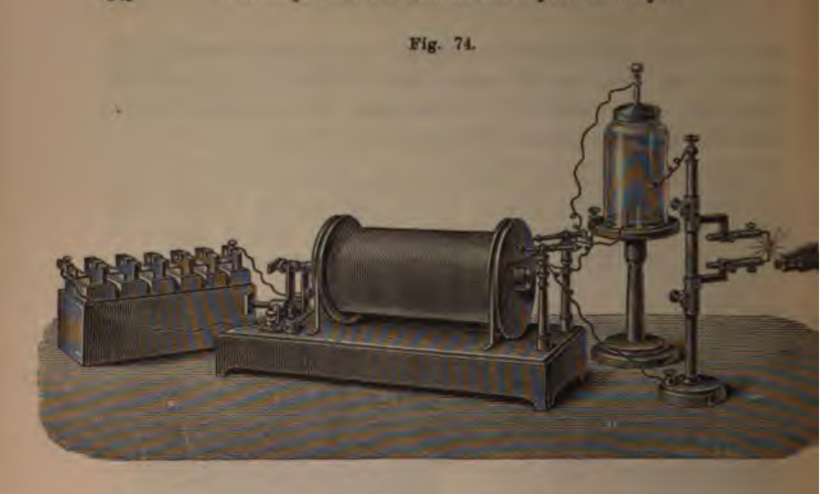
Bei dieser Vorrichtung geht der von der elektrischen Batterie kommende Strom durch einen Metallfuss n in den federnden Metallstreifen f und von diesem in die Schraube s, dann in die Hauptspirale der Rolle und zurück zur Batterie. Bei a trägt die Feder einen Eisenanker. In dem Moment, wo der Strom durch die Hauptspirale geht, wird der in derselben steckende Eisenkern magnetisch und zieht den Anker a an. Die Feder verlässt in Folge dessen die Schraube s und dadurch wird der Strom unterbrochen, der Magnetismus in e hört auf, der Anker a wird wieder losgelassen, die Feder berührt dann die Schraube wieder, der Strom beginnt von Neuem und damit dasselbe Spiel. Je mehr man durch die Schraube s die Feder dem Eisenkern e nähert, desto rascher geschehen die Unterbrechungen, desto rascher folgen auch die Funken, deren Intensität um so stärker ist, je länger der Inductionsdraht ist.

Fig. 73



Die Schraube darf nicht zu stark angezogen werden. Bei kräftigen Strömen dreht man sie etwas zurück, bei schwächer werdenden etwas weiter vor, oft genügt eine halbe Umdrehung, um den richtigen Gang des Hammers zu regeln. Will man die Ströme sehr intensiv machen, so verbindet man mit den Enden der Inductionsrolle die äussere und innere Belegung einer Leidener Flasche. Alsdann geht die Elektricität zunächst in die Flasche und ladet diese. Die Entladung erfolgt dann durch die mit denselben Spiralenden verbundenen Metalldrähte, die vor dem Spalt des Spectroskops stehen. Beifolgende Figur

Fig. 74.

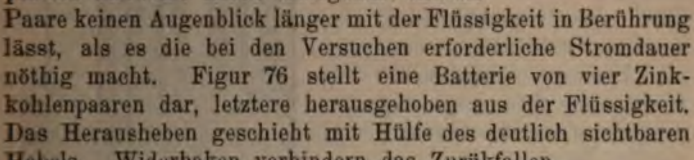


zeigt diese Anordnung. Zur Linken befindet sich die elektrische Batterie, in der Mitte die Inductionsrolle, deren Neeff'scher Hammer an der linken Seite liegt. Die beiden rechts auf dem Fuss der Rolle befindlichen isolirten Säulen tragen die Enden der Inductionsspirale und sind einerseits mit der im Hintergrund stehenden Leidener Flasche, anderseits mit dem isolirten Drahthalter rechts durch dünne Spiraldrähte in Verbindung gesetzt. Der Spalt des Spectroskops ist ebenfalls in der Figur sichtbar. Bei Einschaltung der Flasche wird die Schlagweite der Funken bedeutend kürzer, aber diese höchst intentiv.

§ 54. **Tauchbatterie.** Als Batterie zur Ladung des Inductors benützt man am besten die sogenannten Tauchbatterien aus Zink und Kohle, die in einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von chromsaurem Kali stehen. Ein einziges Element der Art reicht schon für kleinere Inductionsfunken aus und zeigt bequem die Gasspectra in den sogenannten Geissler'schen Röhren. Die Einrichtung ergibt sich aus Fig. 75. In einer Flasche, die mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure (s. p. 95) gefüllt ist, tauchen 2 Kohlenstücke k k, die an dem Messingverschluss v befestigt sind. Zwischen beiden befindet sich eine Zinkplatte z

an einer Messingstange s, die in einer Hülse sich bewegend leicht emporgezogen oder niedergestossen werden kann, so dass dann das Zink in die Flüssigkeit eintaucht. In diesem Moment beginnt der Strom. Das Zink steht mit der Klemmschraube —, die Kohle mit der Klemmschraube + in leitender Verbindung. Von diesen geht der Strom durch dünne Spiraldrähte nach der Inductionsrolle. Diese Batterien ohne Thonzellen sind nicht constant, aber sie erzeugen für minutenlange Versuche einen intensiven Strom und lassen sich jeden Moment durch Herausheben des Zinks ausser Thätigkeit setzen, so dass sie sich, einmal gefüllt, monatelang gebrauchen lassen, wenn man die verdunstete Flüssigkeit von Zeit zu Zeit ersetzt und die Zinkplatten zeitweise frisch amalgamirt und die

Fig. 75.



Paare keinen Augenblick länger mit der Flüssigkeit in Berührung lässt, als es die bei den Versuchen erforderliche Stromdauer nöthig macht. Figur 76 stellt eine Batterie von vier Zinkkohlenpaaren dar, letztere herausgehoben aus der Flüssigkeit. Das Herausheben geschieht mit Hülfe des deutlich sichtbaren Hebels. Widerhaken verhindern das Zurükfallen.

Für Untersuchung von Metallspectra ist ein Flaschenelement meist zu schwach. Die von Kaiser und Schmidt in Berlin construirten Tauchbatterien (Figur 76) geben mit Inductor No. 6 derselben Anstalt kräftige Inductionsfunken, die für den gedachten Zweck genügen.

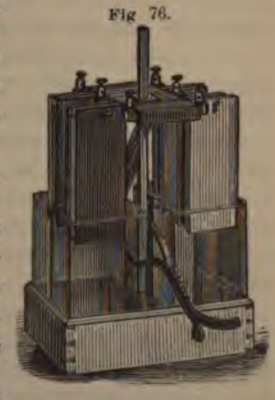


Fig 76.

§ 55. **Bunsens Tauch-Batterie.** Bunsen hat zur Untersuchung von Erdspectren eine Kette construirt, die aus vier Elementen, ähnlich den eben beschriebenen, besteht, in deren offene Glaszellen die an den Rahmen a in geeigneter Weise befestigten leicht abzunehmenden Zinkkohlenelemente mittelst der Handhabe b eingetaucht

werden. Dieser Rahmen erhält seine Führung durch die in den Schlitzen der Ständer c c mit sanfter Gleitung beweglichen Zapfen e e, wobei die Tiefe der Einsenkung der Elemente mittelst eines durch den Schlitz gesteckten Stiftes f bestimmt wird und daher im Verlaufe der Erschöpfung derErregerflüssigkeit beliebig vermehrt werden kann. Um die Kette jeder Zeit ohne Anstrengung in Thätigkeit setzen zu können, ist der bewegliche Theil derselben durch das Gegengewicht g so weit abbalancirt, dass die Elemente sich selbst überlassen, eben noch aus der Flüssigkeit emporgezogen werden. Die Zinkplatten sind an die Kupferstreifen h angelöthet, gegen deren anderes platinirtes Ende der Kohlenstab mittelst einer Klemmschraube angepresst wird. Soll die Amalgamation der Zinkplatten erneuert werden, so bringt man das bis zur richtigen, durch Marken bezeichneten Höhe mit Quecksilber und darüber befindlicher verdünnte Schwefelsäure gefüllteAmalgamirgefäss [s.Figur 82 links] unter die Zinkplatte und hebt es langsam empor, bis die letztere den Boden berührt. Das abtropfende Quecksilber sammelt sich in kleinen porzellanenen Untertassen, mit denen man die Glaszellen während des Nichtgebrauchs der Kette bedeckt hält.

Fig. 77.



Um 10 Liter der Flüssigkeit für die Chromsäurebatterie zu bereiten, nimmt man nach Bunsen 765 Gramm pulverisirtes rothes chromsaures Kali, löst es unter Umrühren in 832 Cubc. englischer Schwefelsäure von 1,836 sp. Gew., die sich in einem Porzellangefäss befindet, indem man das Salz nach und nach einträgt, dann setzt man 9,2 Liter Wasser unter Umrühren hinzu. Der sehr heisse Krystallbrei erhitzt sich dabei noch mehr und löst sich nach und nach vollständig auf.

In der Bunsenbatterie steht die Flüssigkeit 28 Cent. hoch und hat 8 Cent. Durchmesser. Das Zinkkohlenpaar taucht nur bis zu seiner halben Höhe ein und hat dann 48 □Centimeter wirksame Zinkfläche.

Die elektrolytisch verbrauchte am Zink reducirte Flüssigkeit sieht man bei geschlossener Kette zu Boden sinken, während frische an ihre Stelle tritt. Diese Circulation ist für die Constanz der Kette wichtig (Bunsen, Pogg. 155. 236). Es empfehlen sich desshalb möglichst tiefe Gefässe, die der herabsinkenden Flüssigkeit Raum gewähren.

Die Poldrähte der Kette i i sind etwas spiralförmig gewunden, um bei dem Niederlassen der Paare der Bewegung hinlänglichen Spielraum zu lassen: sie führen den inducirenden Strom, von welchem eine Abzweigung den Stromunterbrecher in Thätigkeit setzt, zum Ruhmkorff'schen Apparat, dessen Inductionsrolle nahezu einen Durchmesser von $0^m,2$ und eine Länge von $0^m,5$ besitzt.

§ 56. Lecoq's Methode zur Untersuchung von Metallsalzlösungen. Lecoq benutzt einen Funkeninductor von 19 Cent. Länge und feinen Draht, welcher ohne Flasche Funken von 2 bis 5 Centm. gibt. Solche grosse Differenzen der Funkenstärke ändern das Metallspectrum wenig, total anders aber wird es, wenn man eine Leidener Flasche einschaltet. [Aehnliches geschieht, wenn der Hammer eine plötzliche Unterbrechung erleidet.] Lecoq's Metallspectren, welche Tafel I und II darstellen, sind sämmtlich ohne Flasche hergestellt. Je rascher der Stromunterbrecher arbeitet, desto weniger brillant sind die Funken.

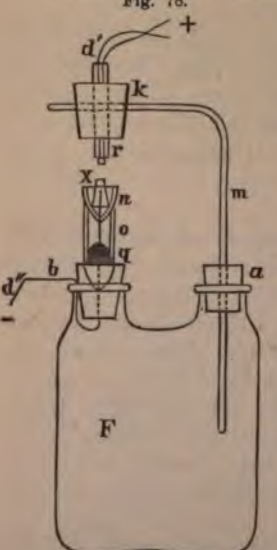
Von den störenden Luft- und Elektrodenspectren (s. § 52) sagt Lecoq: 1) die Metalllinien, welche sich am negativen Pol bilden, beschränken sich selten auf den am negativen Pol

auftretenden blauen Lichtbüschel, sondern sind noch darüber hinaus sichtbar; 2) das Spectrum des positiven Pols ist schwach und stört wenig; 3) der Funken pflanzt sich am liebsten durch die bestleitenden Substanzen fort, daher erhitzt sich die Luft sehr wenig, wenn eine kleine Quantität Metallsalz gegenwärtig ist; 4) man soll die Elektroden nicht zu weit von einander entfernen; 5) die Platinapole geben beinahe nie Linien, ausgenommen bei sehr kurzen Funken und bei Befeuchten mit Salzsäure. Man vermeidet sie durch Entfernung der Pole.

Je länger die Funken sind, desto leichter zeigen sich beschattete Banden und continuirliche Spectren. Lecoq benutzt, um die Funkenspectren der Lösungen zu zeigen, kleine senkrechte Röhren von dünnem Glase von 0,5 Ctm. Durchmesser, welche unten zugeschmolzen sind. Durch das untere Ende geht ein umgebogener Platindraht von $^1/_8$ bis $^1/_2$ Millim. Durchmesser.

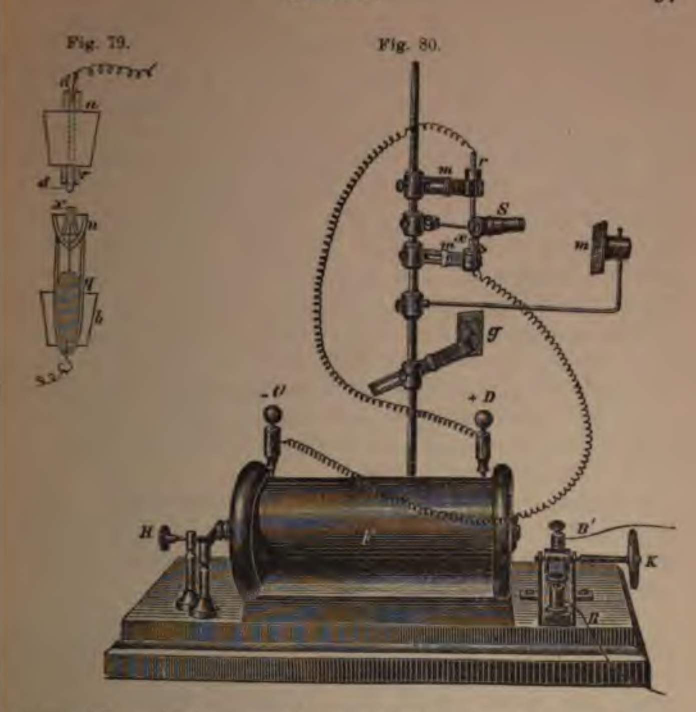
§ 56a. **Der Entlader.** Verfasser hat zur Beobachtung der Funkenspectren von Lösungen folgenden „Entlader" construirt, den sich Jeder leicht selbst fertigen kann.

Fig. 78.



In einer zweihalsigen Woulf-schen Flasche befestigt man zwei durchbohrte Korke a und b, der linke trägt ein Röhrchen o von $^1/_2$ Centim. Aussendurchmesser, in dessen Unterende ein langer Platindraht d'' eingeschmolzen ist, der nach dem negativen Pol*) des Funkengebers führt. Auf dieses halb mit Quecksilber gefüllte Röhrchen setzt man die Probehütchen von Glas n, in denen ein kurzes Stück Platindraht eingeschmolzen ist, das unten ins Quecksilber taucht. Ueber das obere Drahtende stülpt man ein co-

*) Der negative Pol ist an dem blauen Lichtschein leicht kenntlich, der am Platindraht auftritt.



ische Haarröhrchen x, das man durch Ausziehen und Abschneiden dünner Glasröhren darstellt. Dieses Röhrchen, welches Delachanal und Mermet zuerst vorschlugen, verhindert das Herumschlagen des Funkens nach den Seitenwänden des Hütchens n. [Streift der Funke dort das Glas, so erscheinen die Linien der Bestandtheile desselben (K. Na K.)]. Diese Entladevorrichtung benutzt Verfasser in Combination mit seinem Universalspectroskop s. Fig. 80. Er spannt dieselbe mit den Korken in die Klemmen m. m. Der untere Kork trägt die mit Quecksilber gefüllte Glasröhre q, in welche der Platindraht eingeschmolzen ist; der obere den Draht mit dem positiven Pol. Wird der Inductor (Fig. 80) durch Verbindung seiner Pole B und B′ mit der Batterie Fig. 76. 77 in Gang gesetzt, so springen zwischen x und r Funken über. Nähert man dann die beiden Pole mittelst der verschiebbaren

Klemmen m, so geht der Funkenstrom in eine continuirliche Entladung über, wobei sich an dem negativen Pol ein blauer Lichtbüschel zeigt. Wenn dieser an dem unteren Pol bei x auftritt, so ist das Instrument in Ordnung.

Füllt man mittels Pipette Metalllösung in das Hütchen n, so steigt diese in Folge der Capillarität in das Röhrchen x empor und wird dann durch den Funkenstrom zersetzt. Es offenbart sich aldann in der Nähe von x das Funkenspectrum der Lösung, und kann man dieses leicht mittelst des Spectroskops S (Figur 80) beobachten, wenn man dasselbe zweckmässig stellt. Zwischen Entlader und Spectroskop bringt man mittelst Klemme das Glasblättchen g an, welches das Verunreinigen des Spalts durch umhergespritzte Metalllösung verhindert. Der Spiegel m′ kann benutzt werden, um Himmelslicht in das Spectroskop zu werfen wie auch zur Herstellung eines Vergleichungsspectrums.

Sollen Funkenspectra mit dem Bunsenapparat Fig. 27 beobachtet werden, so benutzt man dasselbe Universalstativ, indem man das kleine Spectroskop zurückdreht und den Entlader in die Spalthöhe bringt.

§ 57. **Bunsen's Entlader für starke Funken.** Zur Untersuchung von seltenen Erden benutzt Bunsen den vor dem Spalt des Spectroskops stehenden Funkenapparat Figur 81. Als Stativ für diesen dient die dreihalsige Flasche w. Der Inductionsstrom geht von dem Quecksilbernäpfchen a durch den feinen Draht b zu der auf einem zugespitzten Platindraht steckenden Kohlenspitze c, springt als Funke zur andern Kohlenspitze e über und gelangt von dieser in das zweite mit dem andern Ende der Inductionsrolle in Verbindung stehende Quecksilbernäpfchen a. Die Platindrähte, auf welchen die Kohlenspitzen stecken, sind von angeschmolzenen Glasröhren umgeben, die sich in den Durchbohrungen der Korke d d mit sanft gleitender Bewegung um ihre Axe drehen lassen; die Korke stecken ihrerseits auf Glasstäben und lassen sich ebenfalls auf- und abbewegen und um ihre Axe drehen. Alle diese Bewegungen gestatten eine rasche exacte Einstellung

Fig. 81.



der Kohlenspitzen vor dem Spalt des Spectralapparates. Die Beobachtung der Funkenspectren selbst geschieht in der Weise, dass man, während sich das Auge vor dem Beobachtungsfernrohr befindet, mit der linken Hand die auf dem Boden stehende Kette Fig. 77 in Thätigkeit setzt und mit der rechten den Funkenapparat, dessen Kohlenspitzen man ein für allemal die richtige Höhe gegeben hat, vor dem Spalt so einstellt, dass das Spectrum mit der Scale im Fernrohr coincidirt. Bei den Beobachtungen lässt man den stets durch eine eingeschaltete Leidener Flasche verstärkten Funken am besten in horizontaler Richtung vor dem senkrechten Spalt überschlagen; die Schlagweite des zwischen stumpfen Platinspitzen überspringenden Funkens beträgt ca. 1 Ctm.

Die zur Aufnahme der Flüssigkeitsproben bestimmten Kohlenspitzen stellt Bunsen auf folgende Weise dar: als Material zu denselben dient die im Handel allgemein verbreitete nicht zu lockere Zeichenkohle. Um sie leitend zu machen, setzt man eine grosse Anzahl der Kohlenstängelchen in einem bedeckten Porzellantiegel, der sich, allseitig mit Kohlenpulver umgeben, in einem grösseren ebenfalls bedeckten Thontiegel befindet, längere Zeit der grössten Weissgluth aus. Die dadurch leitend gewordenen Stängelchen werden mit einem Bleistiftschärfer zugespitzt und der kleine so hergestellte Kohlenconus mit einer feinen Uhrmachersäge abgeschnitten. Fünfhundert solcher Kohlenspitzen können leicht von einem Arbeiter in einem Tage gefertigt werden, so dass man sich einen zu langjährigen Beobachtungen ausreichenden Vorrath davon ohne Schwierigkeit verschaffen kann. Aus den Kohlenspitzen ist jetzt noch der Gehalt an Kieselerde, Magnesia, Mangan, Eisen, Kali, Natron und Lithion zu entfernen. Man kocht zu diesem Zweck in einer Platinschale an tausend Kohlenspitzen auf einmal, zuerst mit Fluorwasserstoffsäure, dann mit concentrirter Schwefelsäure, dann mit concentrirter Salpetersäure und endlich mit Salzsäure je zu wiederholten Malen aus, indem man zwischendurch jede dieser Säuren durch Auskochen und Abspülen mit Wasser entfernt. Nach dieser Behandlung sind die Kohlenspitzen, nachdem sie an ihrer Basis mit einem den Platinspitzen entsprechenden Loche mittelst eines feinen dreikantigen Spitzbohrers versehen sind, zum Gebrauch fertig. Für jeden Versuch steckt man neue Kohlen

auf die Platinspitzen und bewirkt die Inhibition derselben mit der zu prüfenden Salzlösung mittelst eines hohlen capillaren Glasfadens, nöthigenfalls unter gelinder Erhitzung mittelst einer kleinen Gasflamme. Ein solcher Kohlenconus wiegt ungefähr 0,015 Gramm und kann mehr als sein eigenes Gewicht an Flüssigkeit aufnehmen. Die damit erhaltenen Funkenspectren sind von sehr langer Dauer, so dass bei den völlig imprägnirten Kohlenspitzen ein Nachfüllen mit den capillaren Glasfädchen erst nach längerer Zeit nöthig wird. Die mit den reinen Funkenspectren gebenden Lösungen getränkten Kohlenspitzen, sowie diese Lösungen selbst, werden in etiquettirten Gläschen aufbewahrt, um jederzeit die normalen Spectren zur Vergleichung herstellen zu können.

Sämmtliche zur Feststellung der Erd-Spectren nöthigen Versuche werden mit dem Bunsen-Spectralapparate (s. p. 25) angestellt. Da der Spalt des Instruments von den durch die Funken verspritzten Flüssigkeitstheilen leidet, so wird derselbe stets mit einem durchsichtigen Glimmerblatt bedeckt (Poggend. 155, 250). Diese Einrichtungen liefern jedoch noch nicht alle Linien, die ein Metall im Funken geben kann; sie reichen aber für chemische Proben aus.

Für eine vollständige Entwicklung des Funkenspectrums bedarf es einer noch grösseren Batterie und einer entsprechend grossen Inductionsrolle.

§ 58. Anwendung der Beleuchtungs- oder Concentrationslinse. Eine Flamme besteht bekanntlich aus verschiedenen Theilen, so z. B. eine Kerzenflamme aus dem blauen Fuss, dem leuchtendem Kern und dem Aussenmantel. Richtet man auf solche Flamme von Weitem ein Spectroskop, so fällt von allen Theilen der Flamme Licht in dasselbe und man bekommt dann ein gemischtes Spectrum. Nun gibt aber der blaue Theil für sich allein betrachtet ein ganz andres Spectrum als der leuchtende Theil. Ersterer zeigt mehrere grüne Linien, letzterer ein continuirliches Spectrum. Es ist nicht leicht, das Spectroskop so auf die Flamme zu richten, dass nur Licht des einen Theils in das Instrument fällt, das Licht des andern aber nicht. Um diesen Zweck zu erreichen, bedient man sich einer Linse D, die zwischen Lichtquelle C und Spalt in der Art eingeschaltet wird, dass sie ein objectives Bild auf den Spalt des Spectralapparats wirft. Man erkennt dann auf demselben ein ver-

kleinertes Bild der Flamme und kann dasselbe so projiciren, dass entweder der untere oder seitliche oder obere Theil der Flamme auf den Spalt fällt. In gleicher Weise kann man die verschiedenen Theile des elektrischen Bogenlichtes untersuchen. Bedingung ist hierbei, dass die Strahlen, welche untersucht werden sollen, parallel der Axe einfallen. Die hierzu nöthige Stellung findet man durch passende Stellung der Linse und des Apparats.

Die Linse erfüllt aber zugleich einen andern Zweck, sie

Fig. 82.

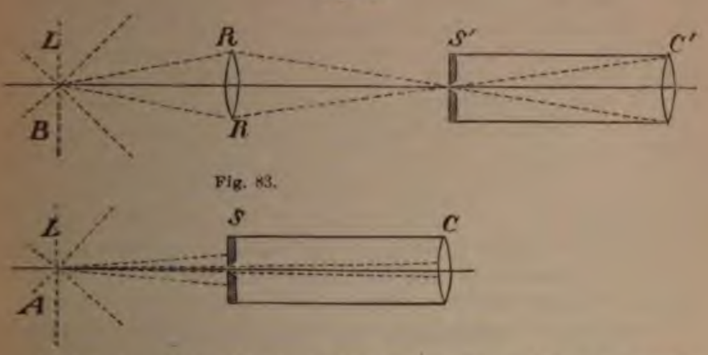


Fig. 83.

erhöht die Lichtintensität des Spectrums ganz beträchtlich, so dass sie in Folge dessen besonders werthvoll ist zur Untersuchung schwacher Lichtquellen.

Diese Erhöhung der Lichtstärke erklärt sich aus den beiden Figuren Fig. 82 und 83. Ist L Fig. 83 ein leuchtender Punkt, so strahlt derselbe Licht nach allen Richtungen aus. Aber nur ein sehr kleiner Theil desselben fällt durch den Spalt S auf die Collimatorlinse C. Ist dagegen die Sammellinse R R eingeschaltet und das Bild des leuchtenden Punktes auf den Spalt S′ Fig. 82 projicirt, so empfängt jetzt die Collimatorlinse alles Licht, welches in den Strahlenkegel R R L enthalten ist. Am besten nimmt man eine Concentrationslinse R von derselben Brennweite und Grösse wie die Collimatorlinse. Eine Linse von noch grösserem Durchmesser würde zwar noch mehr Licht aufnehmen. Dieses würde aber zum Theil auf die Wand des Collimatorrohres fallen. Der Vortheil der Beleuchtungslinse tritt noch deutlicher bei fernen

Lichtquellen, deren Strahlen parallel ankommen, hervor. Von diesen liefert die Linse im Brennpunkt einen auf den Spalt zu concentrirenden Strahlenkegel, ähnlich wie in der Figur 82.

Hat man es jedoch mit nahestehenden breiten (nicht punktförmigen) Lichtquellen zu thun, z. B. Flammen, so gewährt die Beleuchtungslinse keinen Vortheil, denn alsdann senden die seitlichen Theile der Flamme nach den seitlichen Theilen der Collimatorlinse C Fig. 83 Licht, so dass diese einen vollen Strahlenkegel wie in Fig. 82 bekommt.

§ 59. **Der Verstäuber.** Neuerdings ist von Gouy & Lockyer der sogenannte Verstäuber, wie man ihn zum Verstäuben von wohlriechenden Flüssigkeiten verwendet, zur Spectralanalyse empfohlen worden. Derselbe ist zu benutzen, um Lösungen von Salzen, welche man spectroskopisch prüfen will, in die Bunsenflamme zu blasen. Wir erhielten hierbei insofern keine befriedigende Resultate, als die eingeblasenen Wasserdämpfe die Flamme zu sehr abkühlten. Um eine dauernde Verstäubung zu erhalten, benutzt man ein einfaches Gebläse aus Kautschuk.

§ 59a. **Ueber Erzeugung von Spectra durch Phosphorescenz, Fluorescenz und strahlende Materie** ist in den folgenden Abschnitten dieses Buches die Rede.

§ 59 b. **Lichtquellen für Absorptionsspectralanalyse.** Für die Beobachtung von Absorptionsspectren eignet sich am besten Himmelslicht (s. p. 56), dessen Spectrum in den Sonnenlinien eine natürliche Scala enthält. Directes Sonnenlicht ist für wenig durchsichtige Körper zu empfehlen, aber mit Vorsicht zu benutzen, weil es das Auge zu sehr blendet.

Abendbeobachtungen macht man am besten mit Hülfe eines Argandgasbrenners oder einer sehr hellen Petroleumlampe. Die hellsten sind die „Reichslampen“ von Schuster und Baer in Berlin, sie gehen bis zu 50 Kerzen-Stärke, während gute Argandbrenner nur 20 Kerzen aufweisen. Den Mangel der Scala ersetzt man durch Einführung eines Vergleichungsspectrums (s. p. 54) mit den Bunsen'schen Hauptvergleichungs-Linien (s. § 29), von denen man jedoch $K\alpha$ und $K\beta$ für Absorptionszwecke entbehren kann.

Für den Geübten reicht vielfach die in der Flamme zuweilen aufblitzende Natronlinie aus, ferner die im untern Theil der Flamme sichtbare Kohlenbande $C\alpha$ (siehe § 90).

Abschnitt III.

Ueber die Eigenschaften der Spectren.

a. Von den Spectren im Allgemeinen.

§ 60. Spectra fester Körper. Bringt man einen Platinadraht in einer nichtleuchtenden Bunsenflamme zum Glühen und beobachtet diesen mit Hülfe eines Spectroskops, so bemerkt man, dass der Draht anfangs in rothem Lichte leuchtet, dass bei stärkerer Erwärmung zu dem Roth Rothgelb, Blau und Grün hinzutreten, bis er in der Weissgluth alle Regenbogenfarben zeigt. Je kräftiger das Blau erscheint, desto weisser erscheint sein Licht*). Bei Mangel an Blau hat das Licht eine röthlich gelbe Färbung. Man sieht in dem Spectrum eines solchen weissglühende Drahtes keine Unterbrechung, keine Linien wie im Sonnenspectrum, das Spectrum ist continuirlich.

Zur Anstellung dieses Versuches muss man den Drath festklemmen, so dass er immer seine bestimmte Lage zum Spalt beibehält.

Ein gleiches continuirliches Spectrum erhält man, wenn man das Spectroskop auf glühend flüssiges Eisen oder auf eine Lampenflamme richtet (z. B. Petroleum, Oel, Glas). Kurz alle glühenden festen und flüssigen Körper (in den Flammen glüht ebenfalls ein fester Körper, der Kohlenstoff) geben ein continuirliches Spectrum. Eine Ausnahme bildet nur die Erbin- und Dydimerde, die ein continuirliches Spectrum mit einzelnen hellen Linien liefern.

---

*) Nach neueren Versuchen von Weber erscheint der Draht bei schwachem Erwärmen zunächst grau und leuchtet in Strahlen von der Brechbarkeit des Grün. Bei stärkerer Erhitzung treten dazu einerseits gelbe und rothe, anderseits blaue Strahlen (Wiedemann's Ann. 1887 Heft 10).

§ 61. **Spectren von Gasen und Dämpfen.** Ganz anders verhalten sich glühende Gase und Dämpfe. Richtet man das Spectroskop z. B. auf den blauen Innenkegel einer Bunsenflamme, so endeckt man nur ein sehr schwaches continuirliches Spectrum, daneben aber mehrere helle Streifen, von denen hauptsächlich 4 durch Intensität sich auszeichnen, ein gelber, ein noch hellerer grüner, ein weniger heller blauer und ein violetter. Diese hellen Linien entstehen durch glühenden Kohlenstoff, der sich jedoch hier im gasförmigen Zustand befindet, während er bei der leuchtenden Flamme in fester Form ausgeschieden und zur Weissgluth erhitzt ist.

Solche Linienspectren erhält man nun auch, wenn andere Körper in der Glühhitze verdampft werden.

Es ist schon lange bekannt, dass viele Stoffe den Alkohol- und Gasflammen eigenthümliche Färbungen ertheilen. Hält man z. B. in eine Bunsenflamme ein Natronsalz, so färbt sich die Flamme intensiv gelb. Diese gelbe Flamme rührt her von glühendem Natriumdampf, indem das Natronsalz in der Flamme reducirt und das Metall verflüchtigt wird. Ebenso erhält man eine intensiv rothe Färbung, wenn man Lithium oder Strontiumsalze in die Flamme bringt, eine grüne beim Einbringen von Borsäure, Kupfersalz oder Baryt.

Alle diese Färbungen rühren von leuchtenden Dämpfen her, die entweder die des Metalls, in einzelnen Fällen die des Oxyds sind. Man hat diese Flammenfärbungen schon lange in der Löthrohranalyse mit Vortheil zur Erkennung von Stoffen, z. B. Borsäure, Natron, Lithium verwendet. Da aber verschiedene Körper nahe dieselbe Färbung geben, z. B. Kupfer, Borsäure, Baryt, so ist dieses Erkennungsmittel keineswegs ein sicheres.

§ 62. **Spectralanalyse irdischer Stoffe.** Schon Talbot beobachtete 1834, dass das Prisma dazu dienen könne, ziemlich ähnliche Flammenfärbungen zu unterscheiden, z. B. die rothen Flammen von Lithium und Strontium. Er erkannte, dass die Lithiumflamme ein Spectrum gibt, welches nur aus einer rothen Linie besteht (eine vorhandene schwächere gelbe sah er nicht), dass dagegen die Strontianflamme ein Spectrum bildet, das aus einer grössern Anzahl rother Linien besteht, welche durch dunkle Stellen scharf von einander

getrennt sind, und ausserdem eine sehr bestimmte blaue Linie (Phil. Mag. (3) IV 11) enthält.

Talbot erkannte auch die grosse Schärfe dieser Reaction, sowie das Spectrum der Kalkflamme, aber er verfolgte seine Beobachtung nicht weiter. Nach ihm ruhte die Spectral-Untersuchung der gefärbten Flammen, bis im Jahre 1860 in Pogg. Ann. Bd. 110 Kirchhoff und Bunsen mit ihrer chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen an die Oeffentlichkeit traten und nachwiesen, dass sich Kali, Natron, Lithion, Kalk, Baryt und Strontian auf das Sicherste und in der kleinsten Quantität in ihren Flammenspectren erkennen lassen, nicht blos in reinem Zustande, sondern auch in Gemengen und Verbindungen.

Während Erkennungen aus Flammenfärbungen sofort unsicher werden, sobald zwei Körper ähnlicher Färbungskraft zusammen vorkommen, ja sogar ein Natrongehalt, färbenden Körpern beigemischt, deren Originalfarbe ganz verdecken kann, treten im Spectrum die Linien des Natrons und die Linien, welche der andere Körper gibt, sofort kennbar auseinander. Abscheidung im reinen Zustande, wie sie bei nasser Reaction üblich ist, das mühsame Scheiden und Fällen etc. etc. ist völlig überflüssig. Es genügt in den meisten Fällen, eine kleine Quantität des Körpers für sich oder mit Salzsäure in die Flamme zu bringen oder ihn aufzuschliessen mit Flusssäure oder Schmelzen mit Natron und dann eine Probe in der Flamme zu erhitzen, um die charakteristische Reaction sofort hervortreten zu lassen. Tausendtheile von Milligrammen verrathen sich hierbei schon durch Entstehung von Linien, und Bunsen und Kirchhoff legten sofort auf frischer That ein staunenswürdiges Zeugniss von der fabelhaften Empfindlichkeit dieser neuen analytischen Methode ab durch Entdeckung zweier neuen Alkalimetalle, des Caesiums und Rubidiums, die sie im Dürkheimer Mineralwasser durch ihre Spectralreactionen fanden, obgleich in Millionen Theilen desselben nur 0,17 Caesiumchlorid und 0,21 Rubidiumchlorid enthalten sind.

§ 63. Spectralanalyse der Gestirne. Diese Entdeckungen zeigten die enorme Bedeutung der Spectralanalyse in so überzeugender Weise, dass die ganze wissenschaftliche Welt darüber

in Aufregung gerieth, die noch wuchs, als Kirchhoff durch seine weitergehenden Schlussfolgerungen nachwies, dass die dunklen Linien des Sonnenspectrums hervorgerufen werden durch die Absorption derselben glühenden Dämpfe, welche für sich allein erhitzt gedachte Linien hell leuchtend zeigen (s. § 75) und dass demnach diese Dämpfe in der Sonnenatmosphäre vorhanden sein müssten. Dadurch wurde auf einmal die Jahrzehnte herrschende Anschauung über die Natur unserer Sonne über den Haufen geworfen; es gelang, aus den Linien die auf der Sonne vorkommenden Elemente zu bestimmen, ja sogar die chemische Natur der fernen Fixsterne wurden jetzt aus ihren Spectrallinien erkannt. Das unmöglich Scheinende wurde jetzt zur greifbaren Gewissheit. Mit einem Schlage erweiterten sich unsere chemischen Kenntnisse, welche vorher auf Stoffe unserer Erde beschränkt erschienen, „bis an die Sterne weit", was Niemand vordem auch nur zu träumen, geschweige denn zu hoffen gewagt hatte. Das daraus entspringende Gebiet der Spectralanalyse ist nicht Gegenstand dieses Buchs. Hier gilt es nur, ihre Anwendung auf irdische Stoffe zur Erkennung von Metallen und Nichtmetallen und deren Verbindungen.

§ 64. Emissions- und Absorptionsspectra. Nun können wir aber nicht nur solche Körper spectralanalystisch erkennen, welche Licht im glühenden Zustande emittiren, sondern auch solche, welche die Fähigkeit haben, gewisse Strahlen bei ihrem Durchgang zu verschlucken oder zu absorbiren. Diese Fähigkeit haben zahlreiche gefärbte durchsichtige feste Körper, Flüssigkeiten und Luftarten.

So sieht man in dem continuirlichen Spectrum des Lampenlichts sofort zwei dunkle Streifen im Grün, wenn man eine Lösung von Karmin einschaltet, einen dunklen Streif im Orange, wenn man die Strahlen durch eine Lösung von Chromalaun gehen lässt, 5 Streifen zwischen F und D, wenn man eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali einschaltet. Diese Spectra nennt man Absorptionsspectra und aus ihnen kann man die Natur zahlreicher Körper bestimmen, deren Erkennung auf anderem Wege viel weniger leicht ist.

§ 65. Ueber die Leichtigkeit der Spectralanalyse. Die ausserordentliche Empfindlichkeit, welche einzelne spectralanalytische Reactionen zeigen, die wahrhaft bewunderungs-

würdigen Resultate, welche die Spectralanalyse in den Händen eines Bunsen und Kirchhoff lieferte, haben zu der Illusion geführt, dass die praktische Spectralanalyse ausserordentlich leicht sei. „Man hält einen Körper in die Flamme und man sieht alle seine Bestandtheile." Das ist eine weit verbreitete Anschauung über die Spectralanalyse, die Anfängern gegenüber gar nicht energisch genug bekämpft werden kann. Es gibt eine Menge Körper, die sich in der Flamme nicht verrathen und selbst diejenigen, welche Flammenreactionen geben, verrathen sich im Spectrum nur dann, wenn sie der Flamme in leicht zersetzbarer Form dargeboten werden. Es ist z. B. unmöglich, in dem gewöhnlichen Glase den Kalk beim Glühen in der Flamme zu erkennen, erst nach dem Aufschliessen verräth sich der Kalkgehalt. Ferner muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei Unkenntniss der optischen Bedingungen selbst leicht kennbare Stoffe übersehen werden. Oft versuchen Anfänger mit einem unscharf eingestellten Apparat zu arbeiten; oft glühen dieselben einen Stoff in dem rechten Theil einer Flamme, während das Spaltrohr auf dem linken Theil derselben gerichtet ist; oft begehen sie Missdeutungen, indem sie alle in den meist mangelhaften Farbentafeln enthaltenen Linien als charakteristisch betrachten. Häufig übersehen sie einen leichtflüchtigen Bestandtheil, der sich nur in den ersten Momenten zeigt oder einen schwerflüchtigen, dessen Reaction erst nach langem Glühen zum Vorschein kommt; noch häufiger starren sie in den Apparat ohne auf die Probe zu achten, die längst verdampft ist, andrer Zufälle nicht zu gedenken.

Ebenso ist es mit der A b s o r p t i o n s s p e c t r a l - a n a l y s e; wer z. B. glaubt, mit einem Blick in ein Glas Rothwein sofort Fuchsin erkennen zu können, der irrt sich. Diese Reaction zeigt sich nur bei passend gewähltem Concentrationsgrade, bei passend gewählter Dicke der Schicht, bei passend gewählten Lösungsmitteln. Desshalb kann nur derjenige mit Erfolg Spectralanalysen ausführen, welcher jeden einzelnen Körper durchgeprüft hat und nicht allein dessen Spectrum kennt, sondern auch die Bedingungen, unter welchen es erscheint und die Veränderungen, welche es in Folge der Anwesenheit grösserer oder geringerer Mengen des Körpers und des Einflusses fremder Stoffe erleidet.

b. Emissionsspectra.

§ **66. Continuirliche Spectren.** Wie schon oben bemerkt, geben glühende feste Körper bei einer Temperatur, die zu ihrer Verdampfung nicht hinreicht, continuirliche Spectren, wenn sie zum Glühen erhitzt werden. Dasselbe thun glühend flüssige Körper.

Nach Draper sollen alle festen und flüssigen Körper der verschiedensten Art bei derselben Temperatur [diese ist 525° C.] zu glühen anfangen; zuerst roth, dann später gelb und weiss. Gegen die Richtigkeit dieses Satzes hegt der Verfasser Zweifel. Schon die Thatsache, dass Metalle bei gleicher Temperatur bedeutend heller glühen als Glas und viele Mineralien, weist darauf hin, dass der für unser Auge merkbare Anfangspunkt des Glühens bei Metallen eher (bei tieferer Temperatur) eintreten muss, als bei Glas etc.*)

Für geschmolzene Körper sind diese Differenzen noch auffallender. Bei Gasen und Dämpfen sind jedenfalls die Differenzen der Glühtemperatur ganz enorme; sie liegen bei manchen Dämpfen (z. B. der Alkalienmetalle) sehr tief, so dass für diese die Bunsenflamme zum Glühen ausreicht; für andere, z. B. für Dämpfe gewisser Schwermetalle, wie Zink, Cadmium und Erdmetalle, z. B. Magnesium, Aluminium sehr hoch, so dass diese Knallgas oder den elektrischen Funken verlangen; dasselbe gilt für Gase wie Sauerstoff, Wasserstoff etc.

Verdampfungstemperatur und Glühtemperatur stehen in keiner Beziehung. Quecksilber z. B. verdampft sehr leicht, besitzt aber eine hohe Glühtemperatur. Es ist klar, dass die continuirlichen Spectren nicht geeignet sind zur Unterscheidung der Körper, obgleich es sicher ist, dass das Quantum von rothem, blauem etc. Licht, welche sie im Zustande der Gluth aussenden, nicht bei allen dasselbe ist.

Schon Kirchhoff sagt (Pogg. Ann. 109. 293), dass die Intensität der Strahlen von gewisser Wellenlänge, welche verschiedene Körper bei derselben Temperatur ausschicken,

---

*) Weber hat neuerdings die Unrichtigkeit des Draper'schen Satzes bewiesen (s. p. 103).

eine sehr verschiedene sein kann: sie ist proportional mit dem Absorptionsvermögen der Körper für Strahlen der in Rede stehenden Wellenlänge; bei derselben Temperatur glüht Metall desshalb lebhafter als Glas, dieses mehr als ein glühendes Gas. Zwei Körper machen aber eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, das ist Dydim- und Erbinerde, die sich durch das Auftreten heller Linien (neben einem continuirlichen Spectrum) auszeichnen und dadurch erkannt werden können.

Alle Metalle in fester Form geglüht geben continuirliche Spectra, lässt man aber einen elektrischen Funken zwischen den betreffenden Metallen überschlagen, so wird eine kleine Menge des Metalls durch die bei der Elektricitätsausgleichung plötzlich auftretende Wärme verdampft und diese ist hinreichend, um das Spectrum des Metalldampfs deutlich im Spectroskop zu zeigen. Dieses aus hellen Linien bestehende Dampfspectrum ist aber wohl zu unterscheiden von dem Spectrum des nicht verdampften festen Körpers.

Als Beispiele von continuirlichen Spectren erwähnen wir hier das Spectrum des Lichts einer Gas-, Oel-, Petroleumflamme, herrührend von weissglühenden festen Kohlentheilchen, die durch Hitze ausgeschieden werden, das Spectrum von Kalklicht, elektrischem Licht. Das Spectrum des letzteren, herrührend von glühenden Kohlentheilchen, zeigt jedoch öfter helle Linien, diese rühren her von Verunreinigungen der Kohlenspitzen, mit deren Hülfe das elektrische Licht gemacht wird.

Auch das Spectrum des Kalklichts zeigt bei sehr hoher Temperatur helle Linien, diese rühren jedoch nicht vom glühenden festen Kalk her, sondern von beigemengten flüchtigen Calciumverbindungen, Calciumoxyd etc.

Nach Huggins und Reynolds [Pr. R. S. May 26, 1870], erscheinen im Knallgaslicht auch im reinen Kalk neben einem continuirlichen Spectrum die Kalklinien, doch sieht man diese auch ausserhalb des glühenden Cylinders in der darüber hinausschlagenden Flamme, also rühren sie zweifellos von Kalkdampf her. Baryt, Strontian geben im Knallgaslicht ihre bekannten Linienspectren, weil sie sich verflüchtigen wie Kalk. Zircon, Beryll, Thonerde, Titansäure, Uranoxyd, Wolframsäure, Molybdänsäure, Kieselerde, Ceroxyd geben alle im Knallgasfeuer continuirliche Spectren ohne Linien.

Wenn aber feste und flüssige glühende Körper continuirliche Spectren geben, so folgt daraus noch nicht, dass ein continuirliches Spectrum jedesmal von einem festen oder flüssigen Körper herrühren müsse. Auch Gase geben unter Umständen continuirliche Spectren. So ist das Spectrum von Wasserstoffgas, welches beim Druck von 20 Atmosphären in Sauerstoff verbrennt, nach Frankland continuirlich. Die Flamme leuchtet alsdann sogar ziemlich kräftig im Gegensatz zu der gewöhnlichen blassen Wasserstoffflamme, die jedoch, wenn sie mit Sauerstoff im richtigen Verhältniss gemischt abbrennt, ebenfalls ein continuirliches Spectrum liefert (Dibbits). Ist Wasserstoff im Ueberschuss, so sieht man nach Plücker die diesem Gase charakteristischen Linien (Poggend. Band 116 S. 48).

Das Spectrum des brennenden Kohlenoxyds ist ebenfalls ein continuirliches und auch dessen Flamme wird erheblich heller beim Verbrennen unter hohem Druck.

Ferner geben continuirliche Spectren: glühender Wasserdampf, Chlorwasserstoff, schweflige Säure und Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff brennend in Stickoxyd oder Sauerstoff*), Arsenik und Phosphor, Schwefel und Selen, die in Sauerstoff abbrennen. In den letzten Fällen dürfte das continuirliche Spectrum dem Glühen fester Körper zuzuschreiben sein, welche beim Verbrennen gebildet werden. Beim Verbrennen von $C S_2$ bildet sich C, beim Verbrennen von P : $P_2 O_5$ beim Verbrennen von As : $As_2 O_3$.

Frankland leugnet, dass das Leuchten dieser Flamme von ausgeschiedener fester ins Glühen gerathener $P_2 O_5$ und $As_2 O_3$ herrühren könne, da diese sich viel früher verflüchtigen als glühend werden, und denkt das Leuchten der Oelflammen erzeugt durch Verbrennung gasförmiger sehr kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe, die beim Verbrennen von Oel, Petroleum etc. entstehen.

Es scheint jedoch, dass seine bei 20 Atmosphären Druck erzeugte Wasserstoffflamme kein allzu starkes Leuchtvermögen besitzt (er bemerkt, dass man in 2 Fuss Entfernung davon noch eine Zeitung lesen konnte). Bei einer gewöhnlichen

*) Nach Dibbitz: Verfasser erhielt dagegen mit CS^2 in NO verbrannt ein discontinuirliches Spectrum.

Petroleumlampe ist man aber im Stande, eine Zeitung in 2 Meter, also der mehr als dreifachen Entfernung zu lesen. Der hohe Druck allein macht demnach die Leuchtkraft noch nicht. Kirchhoff und St. Claire Deville erklären die grössere Leuchtkraft einer Flamme bei höherem Druck aus der dabei entwickelten höheren Temperatur.

§ 67. **Discontinuirliche Emissionsspectren.** Bei den continuirlichen Spectren zeigt das Spectralbild keine Unterbrechung; bei den discontinuirlichen aber ist das Farbenfeld durch dunkle Zwischenräume unterbrochen, die mehr oder weniger breit und zahlreich auftreten können. Wenn die dunklen Zwischenräume an Breite sehr überwiegen und die übrig gebliebenen leuchtenden Theile nur sehr schmal sind, so entsteht ein Linienspectrum. Es gibt Körper, die in der Bunsenflamme nur eine einzige helle Linie geben, z. B. Natrium.

§ 68. **Linienspectren.** Die discontinuirlichen Spectren sind von Interesse insofern, als man aus ihren Linien die glühenden Stoffe erkennen kann, welche das betreffende Licht liefern. Durch Kirchhoff's Forschungen hat sich herausgestellt, dass jeder dampfförmige einfache Stoff, zum Glühen erhitzt, seine eigenthümlichen Linien liefert, deren Lage im Spectrum von den Linien andrer Stoffe bestimmt verschieden ist.

Unter Umständen erscheint es, als wenn die Lage der Linien verschiedener Körper auch dieselbe sein könne, so fällt die blaue Lithiumlinie (s. u.) mit einer Strontianlinie zusammen. Dieses Zusammenfallen findet aber nur bei kleinen Spectralapparaten mit geringer Dispersion statt. Wendet man Spectroskope mit mehreren Prismen an, so erkennt man sofort, dass die Lithiumlinie weiter nach Blau hin liegt, als die entsprechende Strontianlinie.

Die discontinuirlichen Spectren sind vorzugsweise glühenden Dämpfen und Gasen von geringer Spannkraft eigen. Um die Spectren glühender Metalldämpfe zu erzeugen, benützt man bei den Leichtmetallen am besten einen Bunsenbrenner. Man bringt eine Spur der festen Substanz an das Oehr eines Platindrahts, der in ein Glasrohr r (Fig. 70 p. 86) eingeschmolzen ist und steckt

dieses auf einen dicken Draht, der an einem Ständer s (Drahtständer) hoch und niedrig gestellt werden kann, dann bringt man das Oehr in den äussern Saum des obern Theils einer nicht leuchtenden Bunsenflamme B. Diese stellt man in circa 13 Centm. Entfernung vom Spalt auf und dreht dann den Fuss des Spectroskops, indem man dafür sorgt, dass alle übrigen Theile ihre absolute unveränderte Lage beibehalten. Man findet dann sehr rasch die Lage, wo die Linien am brillantesten erscheinen.

Schon die geringste Menge Substanz genügt unter Umständen, das Linienspectrum, welches ihr eigen ist, zu zeigen. Die eigenthümlichen Linien jeder Substanz bleiben auch in Gemengen derselben kennbar, so dass man oft aus dem complicirtesten Gemenge die Gegenwart der Substanz herauserkennen kann (s. § 62).

§ 69. Wandlungen der Emissions-Spectra ein und desselben Stoffes. Das Spectrum eines Elements, ist keineswegs unter allen Umständen dasselbe, sondern ändert sich sehr erheblich mit der Temperatur. So gibt Natrium in der Bunsenflamme nur eine einzige gelbe Linie, in dem heisseren elektrischen Inductionsfunken dagegen neun Linien. Aber nicht nur die Zahl der Linien, sondern auch deren Charakter ändert sich mit der Temperatur. Bunsen sagt (Poggend. 155. 367): „Die von Kirchhoff zuerst hervorgehobene Thatsache, dass die relative Intensität der einzelnen Linien bei Temperaturerhöhung der Lichtquelle sich nicht gleichmässig ändert, ist Ursache, dass die im Flammenspectrum als die relativ schwächsten auftretenden Linien im Funkenspectrum nicht selten als die lichtstärksten erscheinen. Lithium gibt in der Bunsenflamme eine starke rothe und eine schwache orangefarbene Linie, im schwachen elektrischen Funken erscheinen beide Linien gleich hell, im Bogenlichte ist die orangefarbene Linie heller als die rothe.

Kalium liefert in der Bunsenflamme eine rothe Linie, die im starken elektrischen Funken kaum sichtbar ist, dafür treten andre in der Bunsenflamme schwer oder nicht sichtbare Linien hervor.

Wenn diese Unterschiede sich aus dem Verhalten bei verschiedenen Temperaturen erklären lassen, so gibt es wieder

andre, die auf das Vorhandensein verschiedener Modificationen zurückzuführen sein dürften, wenngleich der Chemiker solche nicht in allen Fällen anerkennt.

So gibt es drei Spectra des Stickstoffs, zwei Bandenspectra und ein Linienspectrum [Tafel II Nr. 1, 2, 3], zwei Spectra des Schwefels, zwei des Kohlenstoffs etc.

§ 70. **Wahl der passenden Versuchsbedingungen für die Analyse.** Für die Erkennung eines Körpers sind keineswegs jene Versuchsbedingungen die besten, welche ein möglichst linienreiches Spectrum liefern. Im Gegentheil erweisen sich oft hier niedrige Temperaturen, die man mit einfacheren Hülfsmitteln erzielen kann, vortheilhafter als hohe. „Man begegnet (sagt Bunsen) der auf den ersten Blick befremdenden Erscheinung, dass bei manchen Stoffen das Flammenspectrum an Schärfe und Linienzahl das Funkenspectrum bei weitem übertrifft, dass z. B. im Funkenspectrum die für das Flammenspectrum so charakteristischen Linien des Caesiums gar nicht und die des Rubidiums kaum zum Vorschein kommen. Es ist dies indessen leicht begreiflich, wenn man erwägt, dass die weniger erhitzte glühende Flammensäule wegen ihren umfangreichen Dimensionen dem Spalte Licht von erheblich grösserer Intensität zuführt, als die auf die Funkenbahn beschränkte winzige Gassäule von unverhältnissmässig höherer Temperatur. Diejenigen Stoffe, deren Spectren schon bei niederen Temperaturen zum Vorschein kommen, werden daher immer am zweckmässigsten in der Gasflamme und nicht im Funken beobachtet; es gehören vornehmlich dahin die der Alkalien, alkalischen Erden, des Indiums, Thalliums und einige andere.“

Flammenspectren werden in vollendetster Ausbildung erhalten, wenn man die zu prüfenden Perlen, um die höchsten Temperaturen zu erzielen, an der nicht zu einem Oehr umgebogenen äussersten Spitze eines haarfeinen Platindrahtes in den Schmelzraum der nichtleuchtenden Flammen bringt.

§ 71. **Spectra von Verbindungen.** Bunsen's und Kirchhoff's Untersuchungen galten in erster Linie den Spectren einfacher Körper, der Elemente.

Es hat sich aber durch fernere Untersuchungen heraus-

gestellt, dass auch Verbindungen ihnen eigenthümliche Spectra liefern, die mit den Spectren ihrer Bestandtheile nicht identificirt werden können. Zuerst wies solches Al. Mitscherlich nach (Poggendorff, Annalen 1862 und 1864), ferner Roscoe und Clifton in Bezug auf das Calciumspectrum (Trans. Lit. a. Phil. Soc. 1862).

Mitscherlich zeigte, dass die von Bunsen und Kirchhoff beschriebene Spectra nur zum Theil Metallspectra sei, z. Th. aber Spectren des Oxyds. Dies gilt namentlich für die Spectren der Erdalkalien (Calcium, Strontium, Baryum), und dass die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen dieser Körper ihre eignen Spectren geben. Lecoq's und Lockyer's Untersuchungen (Studien zur Spectralanalyse, Leipzig bei Brockhaus 1829) haben diese Angaben bestätigt.

Nun lässt sich das Spectrum einer Verbindung nur dann rein beobachten, wenn man Sorge trägt, dass dieselbe in der Hitzquelle (Flamme oder Funken) nicht zersetzt wird. Experimentirt man in atmosphärischer Luft, so tritt in den meisten Fällen Dissociation ein. Eine Chlorverbindung z. B. Chlorcalcium verdampft nur zum Theil als solche, z. Th. wird es in der Flamme dissociirt; es bildet sich Calciumoxyd und Salzsäure. Das Oxyd und z. Th. auch das Chlorid geben ihr charakteristische Banden, z. Th. werden sie weiter dissociirt und dann erscheinen Metalllinien.

Unter solchen Umständen ist das, was man nach Bunsen als Calcium- oder Strontiumspectren bezeichnet, ein Gemenge mehrerer Spectren, z. B. des Calciums und des Calciumoxyds. Aus gedachten Gründen wechselt auch öfter das Ansehen der Spectra, indem man zuerst, beim Einbringen einer Probe in die Hitzquelle das Verbindungsspectrum, später das Oxyd- oder Metallspectrum sieht. Steigert man dann die Hitze bedeutend, so verschwinden mehr und mehr Oxydlinien und schliesslich (bei Anwendung sehr starker elektrischer Funken) hat man nur mit Metalllinien zu thun.

§ 72. **Lockyer's Dissociationstheorie.** Die Aenderung der Spectra mit der Temperatur, welche oben erwähnt ist, kommt somit z. Th. auf Dissociation von Verbindungen hinaus. Lockyer ging nun noch weiter, indem er die oberhalb der Dissociationstemperatur sich zeigenden Aenderungen der Metallspectra als weitergehende Dissociation, d. h. als Zersetzung der Elemente

sah. Irrige Deutungen an Sternspectra führten ihn auf die
e einer Zersetzung des Calciums in hoher Temperatur, bis
rfasser dieses Buches nachwies, dass die von ihm als
lciumlinie hingestellte Linie bei H′ (Sonne) gar nicht dem
lcium, sondern dem Wasserstoff angehörte.*)

Andere v. Lockyer als Dissociationen aufgefasste Er-
heinungen (auffälliges Hervortreten gewisser Eisenlinien
sp. Lagenverschiebung derselben in dem Sonnenspectrum
sen sich durch die Thatsache erklären, dass nach Gouy
Gegenwart fremder Stoffe mehrfach die Helligkeit der
nien andrer Stoffe beeinflusse und dass die Lage von
sorptionslinien sehr erheblich durch das Medium, in welchem
absorbirenden Stoffe sich befinden, beeinflusst wird (s. u.).

§ 73. Der Charakter der Spectra von Verbindungen.
ährend Metallspectra zumeist scharfbegrenzte Linien liefern,
ren Wellenlänge resp. Brechbarkeit das Metall charakterisiren,
igen die Spectra von Verbindungen unscharfe (am Rande
erwaschene) Linien oder breite mehr oder weniger abschattirte
anden (vergleiche die Strontiumspectren im folgenden Ab-
chnitt), deren Wellenlänge und Brechbarkeit mit der anderer
erbindungen oder einfacher Körper öfter übereinstimmt.

Insofern ist die Lage der Linien oder Banden bei Ver-
indungsspectren für die Feststellung der Natur der Ver-
indung n i c h t s o e n t s c h e i d e n d wie bei Spectren einfacher
örper. (Vergleiche das Zusammenfallen der Calcium- und
trontiumbanden, der Strontium- und Lithiumlinien Fig. 37 p. 39.

c. Absorptionsspectra.

§ 74. Absorption kalter Körper. Wir haben bereits aus-
nander gesetzt, dass man in c o n t i n u i r l i c h e n Spectren
nkle Zwischenräume künstlich erzeugen kann, indem man einen
rchsichtigen Körper in den Gang der Strahlen einschaltet,
lcher gewisse Farben verschluckt oder absorbirt. Wir
halten dann ein A b s o r p t i o n s s p e c t r u m des einge-
halteten Körpers. Sieht man z. B. mit dem Spectroskop
ch einer Lichtflamme, welche ein continuirliches Spectrum

*) Berichte der Berl. Akad. 1880 p. 192.

giebt und setzt man vor den Spalt ein Gläschen mit sehr verdünnter Anilinrothlösung (s. Anordnung p. 55), so giebt diese einen schwarzen Streifen im Gelbgrün (Fig. 84), weil das grüngelbe Licht gewisser Brechbarkeit durch Anilinroth (Fuchsin) verschluckt wird. Alle übrigen Farben gehen hindurch, manche ungeschwächt, z. B. Roth, andere wenig geschwächt, z. B. Gelb, Blau und Violett. Verstärkt man die Lösung, so wird die Absorption stärker, d. h. der schwarze Streifen wird dunkler, verbreitet sich nach Blau hin und löscht schliesslich Blau und Violett ganz aus, so dass nichts weiter hindurch geht als Orange und Roth.

Fig. 84.



Wir ersehen daraus, dass die Intensität der Absorption abhängig ist von der Concentration der Lösung. Ebenso ist sie abhängig von der Dicke der Schicht. Füllt man Anilinrothlösung, die in dünner Schicht nur einen schmalen Absorptionsstreifen gibt, auf eine Röhre und sieht der Länge nach hindurch (s. Anordnung p. 56), so erscheint das dunkle Feld, der „Absorptionsstreifen“, bedeutend dunkler und breiter. Solche Absorptionsstreifen erblickt man nicht nur in farbigen Flüssigkeiten, sondern auch in farbigen durchsichtigen festen Körpern und in Gasen.

Setzt man z. B. ein Stück Uranglas vor den Spalt eines Spectroskops, so erblickt man zwei Streifen mit verwaschenem Rand im Grün und Blau. Nimmt man ein Stück mässig hellblaues Kobaltglas, so erscheint das Orange, so wie ein Theil des Grün, Roth und Gelbgrün ausgelöscht; Blaugrün und Blau gehen hindurch. Gelbe Gläser verschlucken dagegen das Blau des Spectrums und lassen nur etwas Grün, ferner Gelb und Roth durch.

Das farbige Mittel braucht nicht vor dem Spalt zu stehen;

der Effect ist derselbe, wenn man es zwischen Auge und Instrument bringt oder vor oder hinter das Prisma setzt.

Auch Gase geben Absorptionsstreifen, so der rothe Dampf der Untersalpetersäure und der violette Joddampf. Beide geben im Spectrum eine Menge von schwarzen Linien, die sich mit der Steigerung der Temperatur vermehren. Das Spectrum des Joddampfs stellt Fig. 85 No. 2, das der Untersalpetersäure Fig. 85 No. 1 dar.

Fig. 85.

A BC D E F G H

1 Untersalpetersäure

2 Jod

Aber nicht nur farbige, sondern auch farblose oder scheinbar farblose durchsichtige Körper liefern solche Absorptionsstreifen, flüssige wie luftförmige, z. B. Lösung von Dydimerde und Erbinsalze, ja selbst Meerwasser in dicken Schichten und atmosphärische Luft.

Beobachtet man z. B. ein weit entferntes Feuer durch das Spectroskop, so sieht man darin Absorptionsstreifen, sog. Luftlinien, während ein Feuer in der Nähe ein continuirliches Spectrum liefert.

§ 75. Absorptionsspectren glühender Dämpfe und Gase. Ganz eigenthümliche Absorptionsstreifen liefern aber die glühenden Dämpfe oder Gase. Dieselben absorbiren genau dasselbe Licht, welches sie aussenden. Spiritus-Natronflamme sendet z. B. nur gelbes Licht aus, und liefert im Spectralapparat eine einzige Linie.

Betrachtet man dagegen das continuirliche Spectrum einer Gasflamme durch eine Kochsalzflamme, so erscheint an der Stelle des Gelb eine feine dunkle Linie*). In analoger

*) Dieser Versuch gelingt, wenn man die mit wässerigem Spiritus gespeiste Kochsalzflamme vor das Auge bringt, während man in ein Taschenspectroskop sieht.

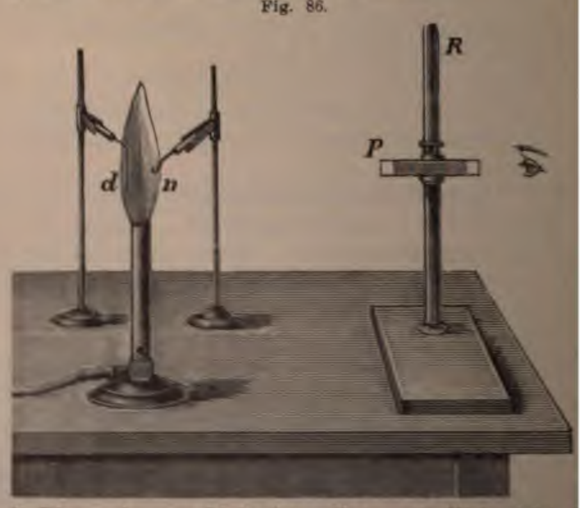
Am sichersten verfährt man aber nach Günther folgendermaassen: Man biegt einen dünnen geraden Platindraht d (Fig. 86), der

Weise kann man auch durch geeignete farbige Fla
andere dunkle Linien in continuirlichen Spectren erzeuge
diese dunklen Linien erscheinen genau an derselben S
wo die farbigen Flammen helle Linien liefern.

Diese Experimente nennt man **Umkehrung der Linien.** Am leichtesten gelingt die Umkehrung der
Natronlinien im elektrischen Licht. Ein Stückchen Na
in dasselbe gebracht, gibt die bekannte blendend helle
Bald aber umgibt sich der Flammenbogen mit glühe
Natriumdampf, der das gelbe Licht absorbirt und in
continuirlichen Spectrum des Flammenbogens alsdann an
der hellen gelben eine intensiv schwarze Linie erzeugt*)

in ein Glasrohr geschmolzen ist, rechtwinklig um, bringt ih
Rande einer Bunsenflamme zur stärksten Gluth und betracht
durch einen Prismenkörper P, dessen brechende Kante dem
parallel ist (p. 48), so dass man ein continuirliches Spe
sieht; dann bringt man eine dicke Sodaperle unterhalb des Dr
auf die andere dem Prismenkörper zugekehrte Seite der Fla
Man erkennt dann alsbald eine dunkle Linie an Stelle der Na
linie in dem anfangs continuirlichen Spectrum.

Fig. 86.



*) Diese schwarze Linie ist selbstverständlich nicht d
denn der glühende Natriumdampf sendet ja selbst helles
Licht aus; sie erscheint nur dunkel, wenn sie vor einem

Bunsen und Kirchhoff gelang ferner die Umkehrung des Lithium-, Kalium-, Strontium-, Baryum- und Calciumspectrums*). Sie wiesen ferner nach, dass zahlreiche schwarze Linien des Sonnenspectrums nichts weiter sind als Umkehrungen des linienreichen Eisenspectrums und dass das Sonnenspectrum ein Absorptionsspectrum ist, dessen Absorptionslinien veranlasst sind einerseits durch glühende Metalldämpfe in der Sonnenatmosphäre, anderseits durch Absorption in der Atmosphäre unsrer Erde. Diese Absorptionslinien finden sich auch im reflectirten Sonnenlicht, z. B. in dem von weissen und farbigen Wänden, vom blauen Himmel, von weissen Wolken etc. reflectirten Licht. Denn die dunklen Linien sind demnach durch Absorption ausgelöschtes Licht gewisser Brechbarkeit und wenn dieses betreffende Licht bereits in den Strahlen der Lichtquelle fehlt, so kann es auch in dem an dem Körper reflectirten Lichte nicht vorhanden sein.

Andere natürliche Absorptionsspectra sind: die Spectra der Fixsterne, die z. Th. dieselben, z. Th. andere Absorptionsstreifen zeigt als das Sonnenlicht.

Zwischen den Absorptionsspectren glühender Dämpfe und den Emissionsspectren derselben findet eine Reciprocität statt nicht blos darin, dass der glühende Dampf für sich beobachtet eben daselbst helle Linien zeigt, wo er vor einem continuir-

intensiv leuchtenden Hintergrund (hier das elektrische Licht) steht, dessen Strahlen, soweit sie nicht mit der Natronlinie zusammenfallen, ungeschwächt hindurchgehen. Ist das Licht hinter dem Natriumdampf nur matt, so sieht man die Umkehrung nicht.

Zum Gelingen solcher Experimente sind daher günstige Bedingungen nöthig: Niedrige Temperatur des absorbirenden glühenden Dampfes und hohe Temperatur resp. Leuchtkraft des dahinter stehenden Lichts. Nimmt man z. B. an, die Natronflamme oder der Natriumdampf absorbire $^1/_4$ des auffallenden Lichts und leuchte selbst mit der Intensität 1, so wird bei einer Helligkeit einer dahinter stehenden Flamme = 1 der Natriumdampf heller leuchten als der Hintergrund, denn von dem Lichte des letzteren bleibt nach der Absorption $^3/_4$ übrig, die sich zur Leuchtkraft der Natronflamme = 1 hinzuaddiren. Ist aber die Intensität der Hintergrundflamme = 8, so werden absorbirt 2, es bleiben übrig 6, die zu der Natronhelligkeit addirt 7 geben, dann erscheint die Natronlinie dunkler als der Hintergrund, der mit der Intensität 8 leuchtet.

*) Neuerdings haben Liveing und Dewar weitere Umkehrungen der Art mit Erfolg bewirkt.

lichen Spectrum durch Absorption dunkle Linien liefern würde, sondern auch in Bezug auf deren Intensität und Breite.

Je stärker ein glühender Dampf eine Strahlengattung emittirt, desto kräftiger absorbirt er dieselbe Strahlengattung.

Die Absorptionsspectren der farbigen, festen, flüssigen und gasförmigen Körper hat man schon seit längerer Zeit genauer studirt, die Absorptionsspectren glühender Dämpfe aber erst seit Entdeckung der eigentlichen Spectralanalyse und war es Kirchhoff, der die Reciprocität zwischen dem Absorptionsspectrum und Emissionsspectrum glühender Dämpfe zuerst nachwies.*)

Beispiele, wo Absorptionslinien des kalten Stoffs den Linien entsprechen, welche derselbe Stoff glühend aussendet, sind: Erbinerde und Dydimerde, wo die Absorptionslinien der kalten Lösung mit den hellen Linien, welche die glühenden Erden aussenden, ziemlich in der Lage übereinstimmen.

Die Absorptionsspectren glühender Dämpfe zeigen meist scharf begrenzte Linien; die Absorptionsspectren kalter Flüssigkeiten und fester Körper dagegen fast ausnahmslos mehr oder weniger verwaschene Streifen oder breite Banden (s. § 74).

Das Specialstudium der natürlichen Absorptionsspectren (Licht der Fixsterne) ist Sache der Astronomie. Diese geht von den in höchster Temperatur (mit Flaschenfunken) dargestellten Emissionsspectren aus, fussend auf dem Kirchhoff'schen Gesetz, dass die betreffenden Absorptionslinien nichts weiter sind, als die Umkehrungen gleich liegender heller Linien der Emissionsspectren. So hat man das Vorhandensein folgender Elemente in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen: Na, Ca, Ba, Mg, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Co, H, Mn, Al, Ti.

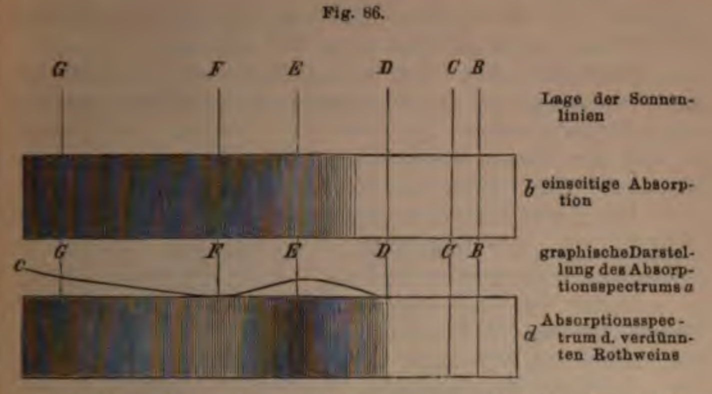
Da wir uns in diesem Buche nur mit irdischen Objecten befassen, so können wir auf die an und für sich höchst interessanten Resultate der Spectralanalyse des gestirnten Himmels nur beiläufig hinweisen.

§ 76. Eintheilung der Körper in Bezug auf ihre Absorption. Die zahlreichen farbigen lichtabsorbirenden Medien kann man in Bezug auf ihre Absorptionsspectra in vier Klassen eintheilen:

---

*) Für Wärmestrahlen kannte man die Thatsache schon vor Kirchhoff. So ist bekannt, dass Kienruss die Wärmestrahlen sehr stark absorbirt; aber dieselben auch sehr stark ausstrahlt.

Fig. 86.



1) Die Absorption steigt von einem Punkte des sichtbaren Spectrums nach dem einen oder andern Ende hin, das dann mehr oder weniger vollständig absorbirt wird: einseitig absorbirende Körper. Beispiele: Eisenchlorid, Pikrinsäure. Die grosse Mehrzahl der einseitig absorbirenden Körper absorbirt die blaue (d. i. die stärker brechbare) Seite des Spectrums. Je concentrirter die Lösung des Körpers ist, desto weiter geht die Absorption nach der übrig bleibenden Seite des Spectrums hin (s. Fig. 86 b).

2) Die Absorption steigt von einem Punkte des sichtbaren Spectrums mehr oder weniger rasch nach beiden Seiten hin: Zweiseitig absorbirende Körper. Beispiele: Kupferchlorid, mangansaures Kali, Nickelchlorür.

3) Die Absorption steigt sehr allmählich an, um darauf innerhalb des sichtbaren Spectrums wieder abzunehmen; es entstehen dann breite verwaschene dunkle Felder oder Streifen. Beispiel: Verdünnte ätherische Eisenrhodanidlösung, Kobaltchlorür. Man nennt solche sehr breite verwaschene Banden Schatten. Diese Schatten treten nicht selten mit einseitiger oder zweiseitiger Absorption auf. Beispiel: Verdünnter Rothwein (siehe Fig. 86 a).

4) Die Absorption steigt an gewissen Stellen plötzlich an, um kurz darauf wieder rasch abzunehmen. Dann entstehen die Absorptionsstreifen oder Banden, von denen einige Körper theils nur einen, wie Fuchsin (Fig. 84), theils aber

mehrere, von verschiedener Intensität und von verschiedener Schattirung, wie Kobaltglas (Fig. 87), aufweisen.

Betrachtet man den Charakter der Absorptionsbanden fester und flüssiger Körper, so kann man dieselben in 2 Gruppen theilen.

a) Die Banden erscheinen auf beiden Seiten gleich oder annähernd gleich stark verwaschen.

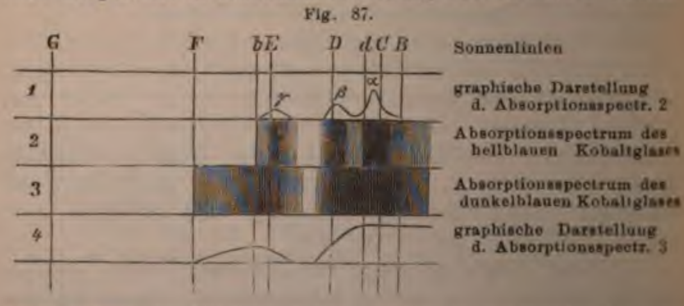
Dieser Fall liegt vorzugsweise bei den unorganischen Körpern vor, wie Cobaltglas, theilweise aber auch bei organischen (festes und gelöstes Fuchsin, festes Naphtalinroth etc.).

b) Die Banden erscheinen auf der rothen Seite schärfer abgegrenzt als auf der blauen. Dieser Fall tritt fast ausschliesslich bei organischen Körpern ein, Beispiele: Lösungen von Corallin, Naphtalinroth, Methylviolett, Indigo, Cyanin, Anilinblau, Eosin. Unter unorganischen Stoffen zeigt nur fester violetter Chromalaun diese Eigenthümlichkeit. Einzig in ihrer Art erscheinen die Banden des Dydimchlorids, deren schärfere Kante nach Blau hin liegt. Diese Banden unterscheiden sich jedoch dadurch von den gewöhnlichen Absorptionsbanden der andern Stoffe, dass sie bei Verdünnung der Lösung in einzelne Streifen zerfallen.

Im Beugungsspectrum, wo die rothe Seite ausgedehnter, die blaue schmäler ist, erscheinen auch die Absorptionsstreifen auf der rothen Seite verwaschener, auf der blauen relativ schärfer.

§ 76a. **Wirkung der Concentration und Schichtendicke.** Viele Körper, die in concentrirter Lösung oder in dicker Schicht

Fig. 87.



ein Spectrum der Classe 1 geben, zeigen in verdünnter Lösung oder in dünner Schicht Spectren von Classe 3 oder 4, z. B.

Kobaltglas, das in dicker Schicht die ganze blaue Seite des Spectrums auslöscht, bei mittlerer Dicke eine Absorption wie Fig. 87 No. 3 und in dünner eine Absorption wie No. 2 zeigt. Bei starker Verdünnung bleiben von mehreren Linien nur die intensivsten zurück. Bei noch stärkerer Verdünnung verschwinden auch diese. Manche Spectra von Classe 4 zeigen auch noch eine einseitige Absorption auf der einen oder andern Seite des Spectrums (Uranchlorid, Chlorophyll).

§ 77. **Einfluss des Lösungsmittels und des Aggregatzustandes.** Die Lage der Absorptionsstreifen ist nicht ganz constant, sie richtet sich nach der Dispersion des Lösungsmittels. Der Absorptionsstreifen des Corallins in wässriger Lösung liegt z. B. zwischen D und E nahe bei E, der des Corallins in alkoholischer Lösung mehr rechts näher an D.

Jod in Alkohol absorbirt die blaue Seite des Spectrums, derselbe Körper in Schwefelkohlenstoff absorbirt Grün (daher erscheint Jod in letzterer Lösung violett). Regel ist, dass die Absorptionsstreifen um so weiter nach Roth hin rücken, je stärker die brechende Kraft des Lösungsmittels ist (Kundt). Aber nicht alle Körper folgen diesem Gesetz (s. u.).

Bei Verbindungen desselben Oxyds mit verschiedenen Säuren zeigen sich z. Th. kleine Differenzen (Beispiele: Uransalze). Der Zusatz einer andern Säure, wie z. B. Oxalsäure zu Uranverbindungen bewirkt schon Verschiebungen gewisser Absorptionsstreifen, die sich nach Kundt durch Veränderung des Brechungsvermögens der Lösung erklären lassen. Dagegen erscheinen die Absorptionsstreifen derselben Verbindung in flüssigem und gasförmigem Zustande zuweilen Uebereinstimmung (Beispiel: Untersalpetersäure).

Sehr merkwürdig ist es, dass gewisse Körper, z. B. Carmin, Purpurin in Wasser gelöst, ganz andere Absorptionsstreifen zeigen, als in alkoholischer Lösung. Daher ist bei solchen Versuchen auf das Lösungsmittel zu achten.

Verfasser stellt durch vielfache Versuche Folgendes fest*):

1) Zwischen den Spectren, die ein Körper an sich (nicht in Lösung) im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande

*) Berichte der Berl. Akademie vom 20. Mai 1828.

gibt, existiren meist sehr erhebliche Unterschiede. Charakteristische Streifen, welche sich bei einem Aggregatzustande zeigen, finden sich bei dem anderen entweder nicht*) oder in merklich veränderter Lage resp. in merklich veränderter Intensität**) wieder. Fast dieselbe Absorption im festen wie im gelösten Zustande zeigen Kupfervitriol und Chlorophyll.

2) Die Kundt'sche Regel, dass die Absorptionsstreifen eines gelösten Körpers, um so weiter nach Roth hin rücken, je stärker die Dispersion der Flüssigkeit für die Region des Absorptionsstreifs ist, bestätigt sich nach des Verfassers Beobachtungen in vielen Fällen nicht; in manchen Fällen rücken sogar die Absorptionsstreifen in der stärker zerstreuenden Flüssigkeit nach Blau hin***), in anderen Fällen zeigt sich ihre Lage in verschiedenen Medien unverändert†). In einigen

---

*) Beispiele: Chromalaun, Chlorkobalt, Jod, Brom, Fuchsin, Naphtalinroth, Indigo, Cyanin, Anilinblau, Methylviolett, Eosin, Carmin, Purpurin, Alizarin, Santalin.

**) Beispiele: Urannitrat, Kaliumpermanganat, Untersalpetersäure, Alcannaroth.

***) Beispiele: Urannitrat in Wasser und Alkohol, blaues Chlorkobalt in Wasser und Alkohol.

†) Beispiele: Untersalpetersäure in Luft und Benzin, Indigschwefelsäure und Methylviolett in Wasser und Amylalkohol, Aldehydgrün in Wasser und Alkohol, Purpurin in Schwefelkohlenstoff und Alkohol.

Auch Kundt hat gefunden, dass Lösungsmittel, die sich in Bezug auf Brechungsvermögen nahe stehen, seiner Regel nicht immer gehorchen, „so steht — wie er angibt — bei Chlorophyll Aether über Aceton, rückt dann bei Anilingrün, Cyanin und Fuchsin unter Alkohol und steigt bei Chinizarin darüber." Er modificirt desshalb seinen Satz und gibt ihm folgende Form: „Hat ein farbloses Medium ein beträchtlich grösseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem rothen Ende des Spectrums näher als bei Benutzung des zweiten."

Aber auch in dieser Form gilt der Satz nur für die wenigen von Kundt untersuchten Farbstoffe, keineswegs für alle, wie die oben citirten Beispiele (Indigschwefelsäure und Methylviolett in Wasser und Amylalkohol, Purpurin in Schwefelkohlenstoff und Alkohol) zeigen.

Fällen beobachtet man eine sehr starke Verrückung im Sinne der Kundt'schen Regel, in anderen für dieselbe Spectralregion eine sehr schwache, je nach der Natur des Farbstoffs*). Manche Streifen zeigen in verschiedenen Medien dieselbe oder nahezu dieselbe Lage, während andere, gleichzeitig sichtbare, verschoben sind**).

3) Die Lage der Absorptionsbanden in den Spectren fester und gelöster Körper kann nur ausnahmsweise als charakteristisch für den betreffenden Körper gelten. Total verschiedene Körper zeigen Absorptionsbanden in genau derselben Lage***). Sehr nahe stehende Körper zeigen unter gleichen Verhältnissen auffällige Verschiedenheiten in der Lage ihrer Streifen (feste Uransalze nach Morton und Bolton).

§ 79. **Einfluss der chemischen Zusammensetzung.** Viele Körper, die chemisch sehr nahe stehen, zeigen erheblich verschiedene Spectra (Uranoxydul- und Uranoxydsalze), andere, die chemisch sehr different sind, dagegen oft sehr ähnliche (chromsaures Kali, Jod in Alkohol, Eisenchlorid).

Im Allgemeinen giebt dasselbe Metalloxyd in seinen verschiedenen Salzen auch analoge Absorptionsspectren, wie dieselben ja auch meistens ähnlich gefärbt sind. Wo Farbenabweichungen stattfinden (oxalsaures Eisenoxydul ist z. B. im Gegensatz zu den sonst blassgrünlichen Eisenoxydulsalzen gelb gefärbt), da zeigen sich meist auch Absorptionsunterschiede.

§ 80. **Beziehung zwischen Absorption und Farbe.** Die Absorptionsverhältnisse bestimmen die Farbe des Körpers. Ein Salz von bestimmter Farbe gibt in der Regel Lösungen, welche Licht derselben Farbe durchlassen. Abweichungen davon zeigen nur die intensiv gefärbten Körper, wie übermangansaures Kali, Fuchsin. Die Farbe der Lösung ist natürlich bestimmt durch die Gesammtwirkung der nicht ab-

---

*) Beispiele: Corallin und Fuchsin.

**) Beispiele: Urannitrat in Alkohol und Wasser, Kobaltoxyd im Glase und im Wasser, salpetersaures Uranoxydul in neutraler und oxalsaurer Lösung, auch Chlorophyll (nach Hagenbach) in Alkohol und Aether.

***) Beispiele: Festes Urannitrat und Kaliumpermanganat in Blau, Indigo, Cyanin und Anilinblau im Orange etc.

sorbirten Strahlen. Ein Körper, der hauptsächlich Grün und Gelb absorbirt, ist tingirt in der Mischung von Blau, Violett und Roth (z. B. Kobalt), ein blau und grün absorbirender Körper erscheint in der Farbe der Mischung von Gelb und Roth (Eisenchlorid). Umgekehrt kann man aus der Farbe der Lösung einen annähernden Schluss auf seine Absorptionsfähigkeit machen. Ein blauer Körper absorbirt in der Regel Gelb, ein gelber Blau und Violett. Doch sind hier Schwankungen häufig; das blaue schwefelsaure Kupferoxydammon z. B. absorbirt vorzugsweise orange und roth, gelb nur in sehr concentrirter Lösung.

§ 81. **Verhalten von Mischungen absorbirender Körper.** Bei Mischungen von Körpern, von denen jeder einen oder mehrere Absorptionsstreifen gibt, treten zuweilen scheinbare Aenderungen der Absorptionsverhältnisse ein.

Mischt man Anilinblau oder Fuchsin und Pikrinsäure, so wird die Lage der Absorptionsstreifen nicht geändert. Anders ist es bei Mischungen von Carmin mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammon oder chromsaurem Kali. Hierbei bemerkt man, dass die Absorptionsstreifen im ersten Fall nach Roth, im zweiten Fall nach Blau hin rücken (Melde, Poggend. 124. 91. 126. 264). Magnus vermuthet mit Recht, dass im letzteren Fall chemische Veränderungen des organischen Farbstoffs eintreten.

Melde hat ferner beobachtet, dass zwei Stoffe, von denen jeder einen Streifen liefert, die beide einander nahe liegen, und von denen der eine den andern an Intensität beträchtlich überragt, bei der Mischung nicht immer beide Streifen zeigen, sondern unter Umständen nur den intensiveren, oder wenn die Menge des stärker absorbirenden Stoffs vermindert wird, einen Streifen in der Mittellage zwischen den beiden ursprünglichen. Auch hier dürften chemische Wirkungen ins Spiel treten. Es mag hier nur daran erinnert werden, dass eine Spur Kalk die Absorptionsstreifen der wässrigen alkalischen Purpurinlösung total vernichtet.

§ 82. **Wirkung der Temperatur.** Nach Melde (Jahresb. 65) wirkt die Temperatur auf die Absorptionsstreifen des Carmins, Fuchsins und Anilinblaus nicht, dagegen dehnt sich die

Absorption von chromsaurem Kali, Eisenchlorid, Pikrinsäure etc. mit höherer Temperatur nach dem rothen Ende hin aus. Nach Feussner (Berl. Academ. Ber. 1865) wird die Absorption des Indigos durch chromsaures Kali und schwefelsaures Kupfer geändert. Sämmtliche unorganische farbige Lösungen steigern ihr Absorptionsvermögen mit der Temperatur, Chlormetalle beträchtlicher als andere. Bei Uransalzen zeigen sich in höherer Temperatur die Streifen dunkler. Zuweilen tritt bei der Erwärmung Bandenverschiebung nach Roth hin ein (Gladstone).

§ 83. **Absorptionsspectralanalyse.** Aus § 77 geht hervor, dass man aus dem Absorptionsspectrum nicht immer einen Schluss auf die chemische Natur machen kann. Namentlich geht man viel zu weit, wenn man aus der zufälligen Uebereinstimmung der Lage eines Streifens zweier verschiedener Stoffe auf eine Aehnlichkeit oder chemische Identität derselben schliessen will, wie solches in einzelnen Fällen, in Bezug auf Blut und Chlorophyll, geschehen ist.

Erst wenn dieselben Streifen gleiche Intensitätsverhältnisse und unter Einfluss derselben Reagentien analoge Wandlungen zeigen, ist ein Schluss auf die Uebereinstimmung oder Aehnlichkeit betreffender Stoffe gerechtfertigt.

Trotz der geschilderten Wandlungen, welche Absorptionsspectren erleiden können und welche die Gültigkeit des Satzes: Jeder Körper hat sein eignes Spectrum, nur unter einschränkenden Bedingungen giltig erscheinen lässt, gibt es genug Absorptionsspectra von so charakteristischen Eigenschaften, dass man den betreffenden Körper daran besser erkennen kann als mit irgend einer chemischen Methode.

Manche Körper geben schon ohne Weiteres ein höchst charakteristisches Absorptionsspectrum (Kobaltglas, Chlorophyll). Andere, die solches nicht liefern, lassen sich oft leicht in solche Verbindungen überführen, welche ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigen (Thonerde und Magnesia), wieder andere offenbaren sich durch Veränderungen, welche ihr Absorptionsspectrum unter Einfluss von Säuren, Lösungsmitteln u. dgl. erleidet.

Die meisten bekannten Absorptionsstreifen

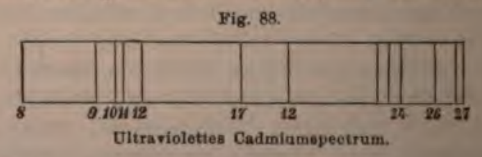
kalter fester und flüssiger Körper liegen auf der schwach brechbaren Seite des Spectrums zwischen B und F. Nur die Gase und Dämpfe zeigen Absorptionslinien, die über das ganze Spectrum vertheilt sind. Die Absorptionsstreifen im Blau und Violett sind schwierig zu studiren, da sie besonders helle Lichtquellen (Kalklicht, Sonnenlicht, elektrisches Licht) nöthig machen.

Magnesiumlicht, welches bequemer wäre als die genannten und sich durch seinen Reichthum in blauen Strahlen auszeichnet, ist leider zu unstät und wirkt dadurch unangenehm auf die Augen des Beobachters. Besser ist Zirconlicht geeignet.

§ 84. **Quantitative Absorptions-Spectralanalyse.** Nun gestattet aber die Absorption nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Bestimmung vieler Körper, indem die Absorption um so intensiver ist, je grösser der Gehalt an färbender Substanz. Daraus ergibt sich dann neben der qualitativen eine quantitative Absorptions-Spectralanalyse. Diese behandeln wir im letzten Abschnitt des Buches.

§ 85. **Absorptionsspectra im Ultraviolett.** Zur Beobachtung des Ultraviolett bedarf man einer fluorescirenden Substanz, welche die ultraviolette Strahlen sichtbar macht (Uranglas), ferner eines Apparats mit Quarzlinsen und Quarzprismen, weil gewöhnliche Flint- und Crowngläser einen Theil des Ultravioletts absorbiren. Als Lichtquelle nimmt man Sonnenlicht oder elektrisches Licht event. Magnesiumlicht oder die zwischen Cadmiumpolen überschlagenden starken Flaschenfunken (p. 90 § 53). Das Spectrum derselben zeichnet sich durch weit ins Ultraviolett hineinreichende Liniengruppen aus, die zugleich eine sehr gute Lagenbestimmung der Absorptionsstreifen gestatten. Man erkennt die Absorption an

Fig. 88.



Ultraviolettes Cadmiumspectrum.

der Auslöschung gewisser Linien. Mascart, von dem die Methode herrührt, hat die Linien numerirt.

Wir geben die wichtigsten in Figur 188 und in nachfolgender Tabelle nebst ihren Wellenlängen:

No. 8 λ 3986	No. 11 λ 3403	No. 18 λ 2574
„ 9 „ 3608	„ 12 „ 3288	„ 23 „ 2318
„ 10 „ 3465	„ 17 „ 2743	„ 24 „ 2266
		„ 25 „ 2217

Das Beobachten des Ultraviolett hat interessante Resultate ergeben. Viele farblose Körper z. B. Alkalisalze, Kohlenwasserstoffe zeigen in jenem Theile charakteristische Absorptionsstreifen. Aber die bisherigen Beobachtungshülfsmittel sind unvollkommen. Gute Quarzprismen und Linsen gehören zu den Seltenheiten. Die Ocularbeobachtung erweist sich als anstrengend. Besser fährt man mit Hülfe der Photographie, welche das Ultraviolett leicht aufzeichnet.

Abschnitt. IV.

Flammenspectren der Alkalien und alkalischen Erden.

Capitel I.

Flammenspectra der bekannteren Alkalien.

§ 86. **Allgemeines.** Die sämmtlichen leicht flüchtigen Salze der Alkalien geben in der Flamme Spectren mit meist scharf begrenzten Linien (s. die Spectren von Na, Ka und Li in der Tafel Fig. 91), die sich dadurch auszeichnen, dass sie bei verhältnissmässig niedrigerer Temperatur auftreten, als die Linien der Erden und in Folge der leichteren Flüchtigkeit der Metalle früher verschwinden, als diese. Neben diesen erscheinen nur ausnahmsweise einzelne unscharfe Banden (wie die zweite Kalilinie in Roth der beifolgenden Tafel Fig. 91). Die Linien gehören dem Lichte des glühenden Metalldampfs an, welcher durch Reduction der Verbindungen in der Flamme entsteht. Die Zahl der Linien, welche sich in der Bunsenflamme zeigen, ist gering (Ausnahme Caesium und Rubidium). Natron und Lithion verrathen sich auch in manchen schwer flüchtigen Verbindungen, z. B. Albit, Lepidolith, falls ihre Menge nicht zu gering ist; Kali verräth sich bei Silicaten in der Flamme nur ausnahmsweise, z. B. bei Kaliglas, und ist zu seiner Auffindung in Silicaten meist Aufschliessung nöthig. Durch Säuren zersetzbare Silicate werden durch Säuren aufgeschlossen. Etwas von dem Pulver in das Oehr des Drahts genommen und mit HCl befeuchtet, genügt zu dem Zweck; bei anderen Silicaten frittet man die fein gepulverte Substanz am Draht fest, glüht sie, taucht sie in

trockenes kohlensaures Natron und bringt sie wieder in die Flamme, oder man glüht sie mit einem grossen Ueberschuss von Fluorammonium auf einem Platindeckel und bringt den Rückstand am Platindraht in die Flamme. Näheres siehe § 92. Die Spectren, welche die Dämpfe der Metalle geben, stehen zu den Spectren der Dämpfe ihrer Verbindungen in keinerlei erkennbarer Beziehung.

Erhitzt man z. B. ein Stück Aetzkali in der Bunsenflamme, so erhält man das Spectrum des Kaliums, indem das Aetzkali durch die Flamme reducirt wird. Verdampft man aber reines Aetzkali in einer geschlossenen Röhre in der Glühhitze, so ist von dem Kaliumspectrum nichts zu bemerken. (Mitscherlich, Pogg. Ann. 121. 459.)

Bei den nachfolgenden Beschreibungen ist Lecoq de Boisbaudran's Scala, dem man die gründlichsten neueren Untersuchungen über Flammenspectra und Funkenspectra für analytische Zwecke verdankt*), zu Grunde gelegt.

§ 87. **Darstellung der Spectra im Abschnitt IV.** Zumeist sind in gewöhnlichen Lehrbüchern der Chemie farbige Darstellungen der Spectren der Alkalien gegeben, die an sehr starken Fehlern leiden; selbst in den von Bunsen redigirten farbigen Wandtafeln finden sich solche. Die Schuld an denselben trägt der Farbendrucker, der in der Wahl der Qualität und Quantität der Farben nicht mit der nöthigen Sorgfalt zu Werke geht; anderseits muss zugegeben werden, dass die glühend hellen Spectrallinien durch unsere matten Farbentöne überhaupt nicht richtig wiedergegeben werden können.

Lecoq hat nun in seinem vortrefflichen Werke versucht, die Linien mit Weglassung der Farbe durch Abtönungen von Schwarz und Weiss wiederzugeben. Dasselbe ist ihm in Kupferstich vorzüglich gelungen. Wir reproduciren die wichtigsten seiner Metallspectra in Lichtdruck (Tafel II u. III).

Um aber dieses Buch nicht übermässig zu vertheuern, haben wir die Spectra der Alkalien nach Lecoq in Holzschnitt wiederzugeben versucht. Der Holzschnitt vermag

*) Spectres lumineux. Paris Gauthier Villars.

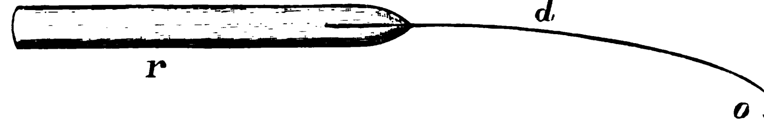
aber nicht die reiche Schattirung des Kupferdrucks auszudrücken. Die gewöhnliche Manier der Holzschneider, durch engere oder weitere Schraffirung die Halbtöne anzudeuten, führt leicht zu Irrthümern, indem man nicht weiss, ob die gezeichneten Linien Schraffirlinien sind oder Spectrallinien.*) Vollends unmöglich ist es für einen ungeübten Zeichner, in dieser Manier eine klare Darstellung gesehener Spectra zu geben. Desshalb bleibt für die rasche Darstellung trotz aller Einwände die Zeichnung durch Curven, die schon in chemischen Abhandlungen eine sehr allgemeine Anwendung erfahren hat, die leichteste.

Im vorliegenden Capitel versucht aber der Verfasser im Interesse der Anfänger, welchen die Curvensprache noch nicht geläufig ist, eine Darstellung der schönen Lecoq'schen Spectra in Holzschnitt zu geben. Er gibt zu dem Zweck das System der senkrechten Schraffirungen, welches noch in den Darstellungen der Spectren des vorigen Abschnitts Anwendung fand, auf und adoptirt nach Lohse's Vorgang schiefe Schraffirlinien, die mit den senkrechten Spectrallinien nicht verwechselt werden können. Ferner hat er, da der Holzschnitt die ungleichen Intensitäten der Lecoq'schen Spectra nicht wiederzugeben vermag, diese durch ungleiche Länge der betreffenden Linien und Banden (die hellsten am längsten) ausgedrückt.

Danach sind die nachfolgenden Figuren zu deuten. Scharfe Linien sind durch senkrechte Striche, unscharfe durch Schraffirung gezeichnet.

§ 88. **Beobachtungshülfsmittel.** Zur Spectralanalyse der Alkalien und alkalischen Erden bedient man sich als Wärme-

Fig. 89.



quelle der Bunsenflamme**), und zwar einer sehr gut

*) Man sehe z. B. die Spectra in Graham, Otto V. Aufl. I. 1. Tafel 1. Oder Gänge, Angewandte Optik Tafel X—XXIV.

**) In Ermangelung derselben der Wasserstoffflamme § 50 a. a. O. Flammen von niedrigerer Temperatur als die Bunsenflamme geben

im Stande befindlichen (s. p. 86), ferner des Bunsen-Spectralapparats (§ 19) oder des Universalapparats (§ 37). Die Stellung der Linien wird bei diesen nach den Sonnenlinien bestimmt (§ 27). Die Probe wird an dem Oehr o*) des gereinigten mit verdünnter HCl ausgekochten, gewaschenen und geglühten Drahtes d, der in das Glasrohr p eingeschmolzen und nach Vorbild der Figur 89 gebogen ist, in die Flamme geführt (s. u. p. 86).

Auf die Wichtigkeit der Scharfeinstellung des Spectralapparats haben wir schon früher hingewiesen**) (s. § 26).

§ 89. **Controlle der Scharfeinstellung.** Ob ein Spectralapparat wirklich scharf eingestellt ist, kann man leicht controlliren, indem man eine mit Strontiumchlorid roth gefärbte Flamme vor den Spalt stellt. Es müssen sich dann links neben der Natronlinie mindestens sechs deutlich von einander getrennte Banden zeigen (s. Fig. 94 p. 147). Ist die Einstellung unscharf, so fliessen die Banden zu einer einzigen zusammen.

---

die Linien nicht immer. Dibbits macht bereits auf die niedrige Temperatur der Flamme des Schwefelwasserstoffs aufmerksam. Beim Brennen desselben aus Glasrohr wird die Natriumlinie nicht einmal sichtbar. Mitscherlich bestätigt dieses, indem er bemerkt, dass die Alkalien die Schwefelwasserstoffflamme kaum färben. Noch kälter ist die Flamme von Chlor in Wasserstoff brennend, diese färbt sich mit Alkalien gar nicht. Auch eine Bunsenflamme kann durch eingeleitete Salmiakdämpfe oder Einbringen von viel Salmiak im festen Zustande so abgekühlt werden, dass man das Kalispectrum gar nicht mehr, das Natriumspectrum nur schwach bemerkt (Mitscherlich, Pogg. 122 p. 472). Nach Verflüchtigung des Salmiaks treten diese jedoch zum Vorschein.

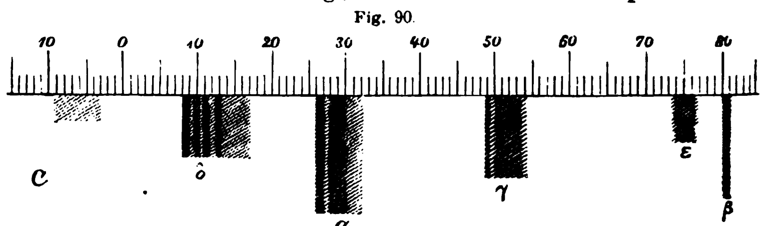
*) Das Oehr in der Flamme muss den tiefsten Punkt des Drahtes bilden.

**) In Bezug auf die Methode, den Bunsen-Apparat scharf einzustellen (s. § 22 p. 29) bemerken wir noch, dass das Princip derselben sich aus der Praxis von selbst ergibt. Denn ist das Fernrohr für weit entfernte Gegenstände scharf gestellt, so zeigt es nur diejenigen Punkte scharf, welche Strahlen parallel ins Fernrohr senden. Wenn demnach der Spalt so lange hin und her gerückt wird, bis seine Kanten völlig scharf im Fernrohr erscheinen, so folgt daraus von selbst, dass die Strahlen, welche von den einzelnen Punkten des Spalts ausgehen, parallel aus der Collimatorlinse treten. Solches ist nur möglich, falls der Spalt im Brennpunkt derselben steht. Diese Stellung aber ist eben nach § 22 die richtige.

§ 90. **Das Spectrum des Bunsenbrenners.** Richtet man ein Taschenspectroskop auf den blauen untern Theil einer Lichtflamme oder auf den grünen Innenkegel einer Bunsenflamme, die mit Luft oder Sauerstoff angeblasen ist, so erkennt man mehrere auffällige grüne und blaue Banden, die links scharf, rechts verwaschen sind und sich bei stärkerer Dispersion in Linien auflösen und die man dem Kohlenstoffdampf zuschreibt. Man bemerkt in der nicht angeblasenen Bunsenflamme oft nur eine grüne Bande, deren linke Seite mit einer Linie auf 26,5 ($C\alpha$) einsetzt und sich bis + 32 erstreckt (Fig. 89), bei stärkerer Hitze tritt die zweite Bande von + 49 bis 54 auf ($C\gamma$), ferner eine dritte nahe D von 8 bis 17 ($C\delta$), endlich eine blaue auf 75 ($C\varepsilon$) und dicht dabei eine blaue enge Linie auf 80,62 (Mitte) zusammenfallend mit Sonnenlinie G.

Es ist nothwendig, dieses Kohlenstoffspectrum

Fig. 90.

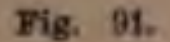


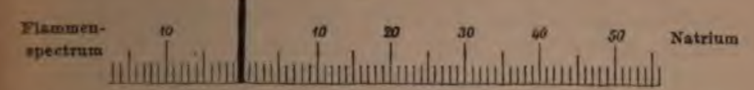
Spectrum der Bunsenflamme.

zu kennen, damit nicht fälschlicher Weise seine Linien als Linien von Metallen angesehen werden. Wenn man den Spectralapparat so stellt, dass das Collimatorrohr auf den Obertheil der Flamme (nicht auf den Innenkegel) gerichtet ist, so kann man das Erscheinen der störenden Linien vermeiden.

§ 91. **Natriumsalze.**

Natriumsalze färben die Bunsenflamme intensiv weissgelb und zeigen im Spectroskop mässiger Dispersion nur eine einzige gelbe scharfe Linie λ 589,2, welche sich bei stärkerer Dispersion in 2 Linien auflöst, die mit der Sonnendoppellinie D zusammenfallen. Von allen Spectralreactionen ist die des


Fig. 91.



Natriums am empfindlichsten. Ist die Flammentemperatur sehr hoch und die Menge der angewandten Substanz sehr gross, so zeigen sich in den nächsten Umgebungen der Linie ein gelber Hof event. Spuren eines continuirlichen Spectrums (siehe Fig. 91 folgende Seite. Aus diesem Ansehen der Linie (mit oder ohne Hof, mehr oder weniger glänzend) lässt sich erkennen, ob die Natriumverbindung in grösserer oder geringerer Menge vorhanden ist. Bei grösserer Menge ist der Glanz der Linie so gross, dass in ihre Nähe fallende Linien anderer Stoffe bis zur Unkenntlichkeit verdunkelt erscheinen und daher nicht selten erst sichtbar werden, wenn die Natriumlinie zu erlöschen beginnt.

In beifolgender Figur 90 ist das Natriumspectrum dargestellt. Fig. 91 zeigt das Spectrum nach Bunsen's Zeichnung schematisch. Da die Natronlinie sehr hell ist, so ist sie entsprechend hoch gezeichnet, da sie scharf begrenzt ist, so ist sie durch einen senkrechten Strich dargestellt (s. § 28).

Sauerstoff-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, und die schwefelsauren und kohlensauren Salze geben die Reaction am deutlichsten. Allein selbst bei den kieselsauren, borsauren, phosphorsauren und anderen feuerbeständigen Salzen fehlt sie nicht. Die gelbe Linie gehört dem Natriumdampf an, der durch Dissociation in der Hitze entsteht. In höherer Temperatur (elektrischer Funke) erscheinen noch mehrere andere Linien.

Schon Swan hat auf die Kleinheit der Kochsalzmengen aufmerksam gemacht, welche die Natriumlinie noch deutlich hervorbringen können.

Bunsen und Kirchhoff stellten fest, dass $^1/_{3000000}$ Gramm Natrium zur Gelbfärbung der Flamme resp. zur Erkennung der gelben Linie hinreicht. Dies gilt freilich nur für reine Natriumverbindungen. Sind fremde färbende Stoffe zugegen, so ist die Empfindlichkeit der Reaction merklich geringer.

Fig. 92.

Graphische Darstellung der wichtigsten Flammenspectren nach Bunsen (s. p. 38).

Dennoch ist sie so gross, dass nur selten in glühender atmosphärischer Luft eine deutliche Natriumreaction fehlt. Die Erde ist auf mehr als zwei Drittel ihrer Oberfläche mit einer Kochsalzlösung bedeckt, welche von Winden als Wasserstaub fortgeführt wird und kochsalzhaltige Sonnenstäubchen hinterlassen, die einen nur selten fehlenden Gemengtheil der Atmosphäre ausmachen, und die vielleicht dazu bestimmt sind, den kleinen Organismen die Salze zuzuführen, welche die grösseren Pflanzen und Thiere dem Boden entnehmen.

In der unerhörten Empfindlichkeit dieser Natriumreaction ist zugleich der Grund zu suchen, dass alle der Luft ausgesetzten Gegenstände nach einiger Zeit beim Erhitzen in der Flamme die Natriumlinie zeigen, und dass es nur bei wenigen Verbindungen gelingt, selbst wenn man sie zehn- und mehrmal aus Wasser, das nur mit Platingefässen in Berührung kam, umkrystallisirt, die letzte Spur der Linie Na α zu beseitigen. Ein haarförmiger Platindraht, den man durch Ausglühen von jeder Spur Natron befreit hat, zeigt die Reaction auf das Deutlichste wieder, wenn man ihn einige Stunden der Luft ausgesetzt hat. Nicht minder zeigt sie der Staub, welcher sich in Zimmern aus der Luft absetzt, so dass z. B. das Abklopfen eines bestäubten Buches schon genügt, um in einer Entfernung von wenigen Schritten das heftigste Aufblitzen der Natriumlinie zu bewirken.

§ 92. Lithiumsalze.

Lithiumverbindungen färben die Flamme intensiv roth und zeigen zwei Linien, eine sehr glänzende, rothe, scharfe und eine schwache, schwer (bei geringem Lithium-Gehalt gar nicht) bemerkbare, unscharfe, rothgelbe Linie. Lage der Hauptlinie (Lα, λ 670,6), zwischen B und C Sonne. Lage in Lecoq's*) Spectralapparat (wenn Na = o) auf —19,22. Lage der zweiten Linie auf (λ 610,2) —5,85 Lecoq.

Fig. 93.

α β 20 10 0 10

*) Lecoq's Apparat und Scala stimmt sehr nahe mit einem unserer neueren von Schmidt und Haensch überein.

Beide Linien gehören dem Metalldampf an, sie finden sich in beifolgender Figur objectiv, sowie in der Bunsen'schen Uebersichtstafel Fig. 91 nach der Methode der Curvenzeichnung schematisch dargestellt.

An Sicherheit und Empfindlichkeit übertrifft auch diese Reaction alle in der analytischen Chemie bis jetzt bekannten. Der Natriumreaction steht sie indessen an Empfindlichkeit etwas nach.

Es werden noch weniger als $^{9}/_{1000000}$ eines Milligramms kohlensaures Lithion durch den Spectralapparat erkannt, Lithium zeigt somit $^{1}/_{27}$ der Empfindlichkeit der Natronreaction.

Die Sauerstoff-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen sind am geeignetsten zur Erkennung des Lithiums. Aber auch das kohlensaure, schwefelsaure und selbst das phosphorsaure Salz eignen sich fast eben so gut zu diesem Zwecke. Lithionhaltige Mineralien, wie Triphyllin, Triphan, Petalith, Lepidolith, brauchen nur in die Flamme gehalten zu werden, um ohne weiteres die Linie Li α im intensivsten Glanz zu geben. Auf diese Weise lässt sich das Lithion in manchen Feldspathen, z. B. im Orthoklas von Baveno, unmittelbar nachweisen. Die Linie zeigt sich dann nur einige Augenblicke lang gleich nach dem Einbringen der Probe in die Flamme. So zeigen sich als lithionhaltig die Glimmer von Altenberg und Penig, als frei von Lithium dagegen Glimmer von Miask, Aschaffenburg. Wo in Silicaten nur ein verschwindend kleiner Lithiongehalt auftritt, entzieht sich derselbe der unmittelbaren Beobachtung. Man muss dann zur Erkennung das Silicat aufschliessen wie folgt: Man digerirt und verdampft eine ganz kleine Menge der zu prüfenden Substanz mit Flusssäure oder Fluorammonium auf Platintiegeldeckel, dampft etwas Schwefelsäure über dem Rückstand ab und zieht die trockene Masse mit absolutem Alkohol aus. Die zur Trockenheit abgedampfte alkoholische Lösung wird dann noch einmal mit Alkohol extrahirt und die so erhaltene Flüssigkeit auf einer möglichst flachen Glasschale verdunstet. Der Anflug, welcher dabei zurückbleibt, lässt sich leicht mittelst eines Radirmessers zusammenschaben und am Platindrähtchen in die Flamme bringen. Andere Verbindungen, als kieselsaure, in denen man noch die letzten Spuren Lithion entdecken will,

werden nur durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder auf irgend einem anderen Wege in schwefelsaure Salze verwandelt und dann ebenso behandelt.*)

Mit Hülfe dieses Verfahrens lässt sich leicht zeigen, dass das Lithion zu den am allgemeinsten in der Natur verbreiteten Stoffen gehört. Dasselbe liess sich mit der grössten Leichtigkeit schon in 10 Cubikmeter Meerwasser nachweisen, welches unter 39° 14′ westl. Länge und 41° 41′ nördl. Breite im Atlantischen Ocean geschöpft war. Asche von Fucoideen (Kelp), welche vom Golfstrom an die schottischen Küsten getrieben worden, enthielt erhebliche Spuren davon. Sämmtliche Orthoklase und Quarze aus dem Granit des Odenwaldes, die B. und K. prüften, zeigten sich lithionhaltig. Ein sehr reines Trinkwasser aus einer Quelle am granitischen westlichen Abhange des Neckarthales in Schlierbach bei Heidelberg enthielt Lithion. Mineralwasser, bei welchem Lithium kaum noch in 1 Liter nach dem gewöhnlichen analytischen Verfahren nachgewiesen werden kann, zeigen die Li α-Linie oft schon, wenn man nur einen Tropfen davon an einem Platinadraht in die Flamme bringt.**) Alle von B. untersuchten Odenwälder Aschen aus Hölzern, welche auf Granitboden wachsen, sowie russische und andere käufliche Pottaschen enthalten Lithion. Selbst in der Asche des Tabaks, der Weinblätter, des Rebenholzes und der Weinbeeren***), sowie in der Asche der Feldfrüchte, welche in der

*) Nach Kobell färben einige lithionhaltige Mineralien, wie die Glimmer von Altenberg und Zinnwald die Flamme unmittelbar schön roth, ohne die Lithionlinie zu zeigen, Crokeit von Hebron, die Lithionglimmer von Rozena, Chursdorf und Elba zeigen dagegen mit der Flammenfärbung auch die Spectralreaction. Alle Lithionite geben aber die Spectralreaction nach dem Schmelzen, Zerreiben und Befeuchten mit H Cl. Amblygonit und Triphillin verschiedener Fundorte zeigten ähnliches Verhalten. Journ. f. pr. Ch. 2 III 176.

**) Allein Miller fand in einer Quelle in Cornwallis 0,39 Li Cl per Liter. Die Quelle fliesst so reichlich, dass sie täglich 400 Kilo Li Cl wegführt.

***) In den bei der fabrikmässigen Weinsäuregewinnung fallenden Mutterlaugen concentrirt sich das Lithion so sehr, dass man aus denselben erhebliche Mengen davon darstellen kann. Thatsache ist, dass, obgleich man Li schon vor der Entdeckung der Spectralanalyse gekannt hat, dennoch erst durch diese das überaus häufige Vorkommen dieses Stoffs constatirt worden ist.

Rheinebene bei Waghäusel, Deidesheim und Heidelberg auf nicht granitischem Boden gezogen werden, in der Milch der Thiere, welche mit jenen Feldfrüchten genährt werden, in der Asche des menschlichen Bluts und Muskelfleisch etc. Gegenwart von Na-Salz stört die Lithionreaction nicht im Mindesten.

Die rothe Linie des letzteren erscheint durch eine kleine in die Flamme gebrachte Perle noch deutlich sichtbar, wenn diese Perle nur $^1/_{1000}$ Lithiumsalz enthält, und dem Auge rein gelb erscheint. In Folge der grösseren Flüchtigkeit der Lithionsalze verschwindet die rothe Linie früher als die gelbe.*) Wo es sich daher um die Erkennung sehr kleiner Spuren von Lithion neben Natron handelt, muss die Probeperle in die Flamme geschoben werden, während man schon durch das Fernrohr blickt. Man gewahrt dann die Lithiumlinie oft nur auf wenige Augenblicke.

Die Intensität der Li-Reaction gibt zugleich einen Anhalt über den etwaigen Gehalt von dem früher so selten scheinenden Material. So genügt es z. B. schon, von verschiedenen Soolmutterlaugen nur einen Tropfen in der Flamme zu verdampfen und durch das Fernrohr zu beobachten, um sich sogleich zu überzeugen, dass in vielen dieser Salinenrückstände ein reiches, bisher übersehenes Lithiummaterial gegeben ist. Dabei kann man im Verlaufe der Darstellung jeden Verlust an Lithion in den Nebenproducten und Abfällen durch die Spectralreaction unmittelbar verfolgen.

§ 92a. **Anwendung der Lithiumreaction.** Mittelst der Li-Reaction hat man auch Beobachtungen über die Assimilation von Stoffen im thierischen Körper gemacht. Die Lithionreaction giebt z. B. ein Hülfsmittel, die Schnelligkeit der Verbreitung an Stoffen im Thier- und Pflanzenkörper zu bestimmen. So spritzte Jones 0,2 Gr. Li-Salz unter die Haut eines Meerschweins. Nach 4 Minuten war Li nachweisbar im Auge desselben. Bei einem zu operirenden Staarblinden war es nach $3^1/_2$ St. in der Krystalllinse nachweisbar.

Bei Topfpflanzen, die man mit lithionhaltigem Wasser

---

*) Verfasser beobachtete, dass die gelbe Linie des Na bei geringem Na- und starkem Li-Gehalt oft ganz deutlich grün erscheint, ein Contrastphänomen.

begiesst, kann man leicht spectralanalytisch beobachten, wie lange das Salz braucht, um in die Blätter, in die Blumen etc. zu gelangen.

Ballmann bestimmt Lithium quantitativ, indem er Lithiumlösungen so weit verdünnt, bis sie in einem Tropfen, den eine Spirale von Platin fasst, keine Lithionreaction mehr geben. Dieses tritt für sein Auge ein, wenn 1 Milligr. Chlorlithium auf 3345 Cubc. verdünnt. Zur Bestimmung verwendet er eine Platinspirale von 2,5 m Oeffnung und 3,5 m Höhe und 6 Windungen, taucht sie in die zu prüfende Lösung und verdampft die aufgenommenen Tropfen vorsichtig, dann führt man den Draht in die Flamme, und zwar an die Stelle derselben, die das günstigste Spectrum im Apparat geben.

Biel befürwortet diese Methode (Chemikerzeitung 1885 No. 48). Nach Foehr ist der Verschwindungspunkt schwerer zu bestimmen. Er verfährt umgekehrt, indem er den Erscheinungspunkt bestimmt. Von einer $^1/_{1000}$ Normalchlorlithiumlösung werden aus einer Bürette in ein Gefäss mit 1000 Cubc. destillirtem Wasser so viel Cubikcentimeter abgelassen, bis ein Tropfen der Mischung an einem Platindrahte eben die Li α-Linie aufblitzen lässt. Dieser Punkt kann sehr scharf bis auf 1 Tropfen $^1/_{1000}$ Normallösung getroffen werden, jedenfalls, wie leicht durch den Versuch gezeigt wird, viel schärfer und leichter, als der Punkt des Verschwindens der Linie. Man hat nur darauf zu sehen, dass man die Flamme mit dem Spectroskope schon fixirt, während der Tropfen am Drahte erst eingebracht wird, weil die Linie, wenn der Endpunkt richtig getroffen ist, nur momentan aufblitzt und sofort wieder verschwindet. Dann bestimmt er in gleicher Weise den Erscheinungspunkt in einer zu prüfenden Lösung. Die Genauigkeit dieser Methoden wird jedoch durch die Gegenwart fremder Salze ganz bedeutend beeinträchtigt.

§ 93. Kaliumsalze.

Die flüchtigen Kalium-Verbindungen geben in der Flamme ein erheblich complicirteres Spectrum als Na und Li. Auffällig in demselben ist zunächst eine scharfe rothe Linie K α Fig. 93, Lage bei Lecoq — 34,5 (λ 768)

Fig. 94.

nahe der Sonnenlinie A im Ultraroth gelegen. Von der Li-Linie unterscheidet sich dieselbe durch ihre Lage und geringere Lichtstärke. Bei starker Dispersion und sehr scharfer Einstellung erscheint die Linie doppelt.

Neben dieser Linie im äussersten Roth fällt ein continuirliches Spectrum auf (Erstreckung von —20 bis + 90, Lecoq d. i. von Gelbroth bis Indigo, Maximum bei 25). Dann eine scharfe Linie im Violett Kγ*) (Lage bei Lecoq + 107,3, λ 404,4 zwischen h und H Sonne), die man nur bemerkt, wenn man das Fernrohr rechts dreht, so dass Violett mehr in die Mitte des Gesichtsfeldes kommt. Bei schwacher Hitze erscheint sie nicht. Am sichersten sieht man sie bei verstärktem Feuer (mit Gebläselampe) und bei Anwendung von Salpeter oder chlorsaurem Kali, welche durch Verpuffung Sauerstoff liefern, der die Flammentemperatur erhöht.

Neben diesen beiden scharfen Linien an der Grenze des Gesichtsfeldes zeigen sich aber noch mehrere andere:

---

*) Nach brieflicher Mittheilung von Bohres, Bergwerksdirector in Dortmund, löst sich die violette Kalilinie bei sehr starker Dispersion (5 Prismen) in eine Doppellinie auf; beide Linien haben gleiche Breite und Lichtstärke.

Im Universalinstrument (§ 37), das das Sonnenspectrum nur bis B zeigt, liegt die Kα-Linie jenseits des sichtbaren Roth (Unterschied von der Lithiumlinie).

) eine breite rothe Bande mit unscharfem
, Lage der Mitte —24. Auch diese ist nur bei starkem
sichtbar (siehe die nach Lecoq gezeichnete Figur und
hematische Darstellung nach Bunsen p. 136).*)

) Innerhalb des grünen Grundes erscheinen bei starkem
noch einige andere Linien, die leicht übersehen werden,
ie dreifache Linie, dicht bei der Natronlinie, Lage
Lecoq + 1,8, 2,6, 3,2**), Kδ bei 18,6, dann noch
ien bei + 29 und + 36. Sehr gut sieht man diese
beim Verpuffen von chlorsaurem Kali in der Flamme.

Wir führen diese der Vollständigkeit wegen an, bemerken
dass sie für Erkennung des Kaliums keine Wichtig-
haben.

Wichtig allein ist Kα bei —34,5.

Die Kalireaction ist erheblich weniger empfindlich als
a- und Li-Reaction, weil das Auge für das äusserste
wenig empfindlich ist. Die Empfindlichkeit ist nur
der Natronempfindlichkeit.

Kalihydrat und sämmtliche Verbindungen des Kalis mit
igen Säuren zeigen die Reaction ohne Ausnahme. Kali-
e und ähnliche feuerbeständige Salze dagegen bringen
r sich allein nur bei sehr vorwiegendem Kaligehalt her-
Bei geringerem Kaligehalt darf man die Probeperle nur
twas kohlensaurem Natron zusammenschmelzen. Die
wart von Natronsalzen verhindert mithin die Reaction
und beeinträchtigt die Empfindlichkeit derselben nur
.***) Man kittet die fein gepulverte Substanz am Draht

---

*) Das continuirliche Spectrum ist in Lecoq's Figur durch
firung, in Bunsens durch die Curve unter der Linie ausge-
, den Ordinaten der Helligkeit des continuirlichen Spectrums
echend.

**) Diese drei Linien sind in Fig. 93 nur unvollkommen dar-
t.

***) Da bei dieser Beobachtung die blendend helle Natrium-
las Auge unempfindlich macht, so thut man gut, nach ge-
Einstellung der Scala das Fernrohr stark nach links zu
, so dass die Natronlinie ausserhalb des Gesichtsfeldes zu
kommt.

fest, glüht sie, taucht sie in trockenes kohlensaures Natron und bringt sie wieder in die Flamme. Die Kalilinie erscheint dann bald. Die kalihaltigen Feldspathe Orthoklas, Sanidin und Adular lassen sich dadurch leicht von den kalifreien Albit, Oligoklas, Labrador und Anorthit unterscheiden. Um verschwindend kleine Kalispuren noch nachzuweisen, braucht man die Silicate nur mit einem grossen Ueberschuss von Fluorammonium auf einem Platindeckel schwach zu glühen und den Rückstand am Platindraht in die Flamme zu bringen. Auf diese Weise findet man, dass fast alle Silicate kalihaltig sind. Lithionsalze stören die Reaction eben so wenig, der Aschenstumpf einer Cigarre in die Flamme vor dem Spalt gehalten, gibt die gelbe Linie des Natriums und die rothe des Kaliums und zuweilen auch die des Lithiums.*) Alaunstein und Alaun geben das Kalispectrum erst nach längerem Glühen.

Gegenwart von Salmiak stört die Kalireaction, weil der Dampf der Flamme zu sehr abkühlt. Eine Mischung von 10 Theilen concentrirter Salmiaklösung mit 1 Theil Chlorkalium und 10 Theilen Salzsäure gibt keine Kalilinie. Es bildet sich statt metallischem Kalium Chlorkalium, welches ein ganz andres Spectrum liefert.

Capitel II.

Flammenspectren der alkalischen Erden.

§ 94. Ueber die Natur der Spectra alkalischer Erden. Bei den Spectren der Alkalimetalle haben wir es fast ausschliesslich mit Metalllinien zu thun, indem in der Flamme das betreffende Salz alsbald unter Bildung glühenden Metalldampfes dissociirt wird. (Nur das continuirliche Spectrum des Kalis dürfte dem Oxyd angehören, theilweise auch die rothe Bande $K\beta$.

Anders ist es bei den Spectren der alkalischen Erden; diese sind im Allgemeinen schwerer reducirbar.

*) Lithium fand Verfasser nur in türkischen und Havannah-Cigarren, in heimischen Tabakssorten nicht.

ringt man ein Salz derselben, z. B. ein Chlormetall, in die lamme, so verdampft zuerst das Chlormetall als solches und rräth sich durch sein Verbindungsspectrum, welches von m des Metalls oft sehr erheblich abweicht. Bald aber, t schon in der ersten Secunde, wird das Chlormetall in xyddampf und Salzsäure zersetzt und man erhält dann das ectrum des Oxyds; dieses aber wird weiter dissociirt und nn treten Metalllinien auf. Diese Dissociation ist aber nicht llständig, so dass neben den Metalllinien selbst bei langem rhitzen noch Oxydlinien und event. auch Chlormetalllinien chtbar bleiben.

In Folge dessen tritt bei Einführung alkalischer Erdsalze die Flamme eine Wandlung der Spectralerscheinungen ein; e Linien, welche als Kalk-, Strontian-, Barytspectren ge-ichnet werden, treten oft nicht neben einander, sondern ch einander auf und das Spectrum bleibt in der Regel n gemischtes.

Erst der starke elektrische Funke ist im Stande, die xyde vollständig zu Metall zu reduciren und das Spectrum ein reines Metallspectrum umzuwandeln.

Die Linien, welche Metalle geben, sind gewöhnlich eng d scharfrandig, die Linien, welche Oxyde und Chlor-etalle liefern, bilden dagegen meist breite am Rande mehr er weniger verwaschene „Banden“ s. § 73.

Um zu bestimmen, ob die Linien dem Chlormetall oder m Oxyd angehören, pflegt man Salzsäuregas in die Flamme blasen, in welcher das Spectrum sichtbar ist, dann bildet h Chlormetall und die Oxydlinien verschwinden, um den ilormetalllinien Platz zu machen.*)

Bequemer erreicht man denselben Zweck, wenn man ter die Probeperle einen Platindraht mit Salmiak hält. dernfalls kann man auch von vornherein nur Oxyd oder Oxydsalz in die Flamme bringen, wodurch die Gegenwart n Chlormetall ausgeschlossen ist.

Ob die Linien, welche dann sichtbar sind, alle dem Oxyd

*) Durch Einblasen von HBr, resp. von Joddampf erhält n analog, Brom- und Jodmetalllinien; ähnlich durch Anwendung n NH_4Br, und NH_4J.

oder auch dem Metalle angehören, erkennt man am sichersten bei Anwendung starker elektrischer Funken, welche das Oxyd dissociiren und dessen Linien zum Verschwinden bringen.

Die vorschreitende Dissociation erkennt man in der Flamme auch an der Farbe; so färbt eine Chlor-Strontiumperle, in die Flamme gehalten, dasselbe erst gelbroth, dann gelb, dann carminroth.

§ **95. Allgemeines.** Von den verschiedenen Linien der gedachten Spectren sind jedoch nur einzelne charakteristisch, welche Bunsen mit den Buchstaben α, β, γ bezeichnet hat und diese genügen zur Erkennung. Vor den Linien der Alkalien zeichnen sich die charakteristischen Linien der alkalischen Erden durch ihre längere Dauer aus. Bei Prüfungen auf Erden ist es gerathen, erst die Probe für sich am Platindraht zu erhitzen; zeigen sich dann nach längerem Glühen keine Erdreactionen, so befeuchtet man die Probe mit Salzsäure. So giebt Holzasche für sich allein nur die Natron- und Kalilinie, mit Salzsäure aber auch die Kalklinien. Silikate geben die Reaction erst nach dem Aufschliessen (s. u.) Am linienreichsten zeigen sich die frischen Proben der Chlormetalle. Die Linien verschwinden theilweise bei weiterer Disciation, tauchen aber sofort wieder auf, wenn man die Probe mit Salzsäure benetzt und wieder in die Flamme bringt.*) Salpetersaure Salze geben frisch andere Linien als Chlormetalle. Man muss daher aufpassen, um alle die Linien zu sehen, welche Bunsen und Kirchhoff bezeichnet haben.

§ 96. Strontiansalze.

Chlorstrontium in die Flamme gebracht, liefert die oben erwähnte wandelnde Färbung und zugleich ein Spectrum, das sich im Wesentlichen durch sieben unscharfe, schönrothe resp. orangefarbene Banden bei gänzlicher

*) Nach Mitscherlich kann man diese nur anfangs erscheinenden Linien constant erhalten, wenn man mittelst eines Dochts von Platindrähten Salzsäure in die Flamme führt, während sich die Probe des Erdalkalis darin befindet, oder aber, wenn man 1 Theil concentrirte Chlormetallösung mit 20 Theilen Salmiaklösung und 20 Theile Salzsäure mischt und mit Platindraht in die Flamme führt. Leider wirkt die Flüssigkeit stark abkühlend auf die Flamme.

Abwesenheit von grünen Linien auszeichnet.*) Daneben erscheint eine blaue scharfe Linie bei 57,5 Lecoq, Srβ (λ 460,2) nach Lecoq, Sr δ nach Bunsen (vergl. Figur 92 und 95).

Von den Banden im rothen und rothgelben Felde sind hervorzuheben:

1) Die orangefarbene Hauptbande α (dem Oxyd gehörig)

Fig. 95.



Strontianflammenspectrum.

Chlorstrontiumspectrum.

—6 bis —3,5 nahe der Natronlinie. Nur wenn diese Bande sicher erkannt ist (Verwechselungen s. u.) darf man auf Gegenwart von Strontian schliessen.

2) Die blaue Metalllinie Srβ auf 57,5 und die Oxyd-Banden γ und δ, deren Mitte auf —19 und —14¾ liegt.

3) Die Chloridbande ε —17 (Mitte) und die Oxydbande ζ —21,5 (Mitte).

Ausser diesen zeigt sich noch eine Chloridbande η auf —11,75, die später verschwindet.

Dann zeigen sich noch schwache unscharfe Oxydlinien auf —10, —9, —8, die bei langem Erhitzen zu einer Bande zusammenfliessen.

Die Ausdauer der Hauptbande Srα bei langem Erhitzen ist überraschend. Bringt man NH_4Cl in die Flamme unter die Strontianprobe, so verschwindet sie nahezu, ebenso die Metalllinie + 57,5 und es erscheint das Chlorstron-

*) Leider ist das jetzt käufliche sogenannte chemisch reine Chlorstrontium selten kalkfrei, so dass man immer die grüne Kalkbande (s. u.) erhält. Die zugehörige orangefarbene Kalkbande fällt mit einer Strontiumbande zusammen (siehe die Tafel S. 136).

tiumspectrum Fig. 95 mit den schmäleren Hauptstreifen*) α — 11,75, β — 17, γ — 19,7 und den weniger charakteristischen δ und ε.

Sobald aber die Salzsäure verdampft ist, erscheinen die Oxydlinien und die blaue Metalllinie wieder.

Wie überall, so deutet auch hier die Stellung im Alphabet die Helligkeitsstufe an. Bei geringer Menge Sr erscheint nur Srα.

Die Empfindlichkeit stellten Bunsen und Kirchhoff auf $^1/_{180}$ der Natronempfindlichkeit fest.

Die Chlorverbindung und die übrigen Halogenverbindungen des Strontiums geben die Reaction am deutlichsten. Strontianerdehydrat und kohlensaure Strontianerde zeigen sie viel schwächer, schwefelsaure noch schwächer, die Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren am schwächsten oder gar nicht. Man muss harte Mineralien, wie Strontianit, ziemlich lange erhitzen, ehe sie die Flamme färben. Befeuchten mit HCl ruft dann die Reaction sehr schön hervor. Man bringt daher die Probeperle zunächst für sich und nach vorgängiger Befeuchtung mit Salzsäure in die Flamme. Hat man Schwefelsäure in der Perle vorauszusetzen, so hält man sie vor dem Befeuchten mit Salzsäure einige Augenblicke in den reducirenden Theil der Flamme, um das schwefelsaure Salz in die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbare Schwefelverbindung umzuändern.

§ 97. **Das Aufschliessen von Erdsilicaten für die Spectralanalyse.** Zur Erkennung des Strontiums in Verbindungen mit Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure und anderen feuerbeständigen Säuren, verfährt man nach Bunsen auf folgende Weise: Zum Aufschliessen der Probe mit kohlensaurem Natron dient, statt eines Platintiegels, eine conische Spirale von Platindraht. Dieselbe wird in der Flamme weissglühend gemacht und in entwässertes, fein pulverisirtes, lockeres kohlensaures Natron getaucht, welches wo möglich noch so viel Wasser enthält, dass die nöthige Menge des Salzes schon bei dem ersten Eintauchen darin hängen bleibt. In dieser Spirale lässt sich die Schmelzung viel schneller als in einem Platintiegel bewerkstelligen, da die zu erhitzende Masse des

*) Unter Streifen verstehen wir unscharfe schmale, unter Banden unscharfe breite Spaltbilder.

Platins nur gering ist und das zu schmelzende Salz mit der Flamme in unmittelbare Berührung kommt. Hat man die aufzuschliessende fein pulverisirte Substanz mittelst einer kleinen Platinschaufel in die glühend flüssige Soda eingetragen und einige Minuten im Glühen erhalten, so braucht man die mit ihrer Spitze nach oben gekehrte Spirale nur auf den Rand eines Schälchens aufzuklopfen, um den Inhalt derselben in Gestalt einer grossen erkaltenden Kugel zu erhalten. Man bedeckt die Kugel mit einem Blättchen Schreibpapier und zerdrückt dieselbe mittelst einer elastischen Messerklinge, die man auch nach Entfernung des Papiers benutzt, um die Masse weiter noch zum feinsten Pulver zu zerdrücken. Dieses wird an den Rand des etwas geneigten Tellers zusammengehäuft, vorsichtig mit heissem Wasser übergossen, das man durch sanftes Hin- und Herneigen des Tellers über der aufgehäuften Substanz hin- und herfliessen lässt, und endlich die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit abdecantirt. Es gelingt leicht, unter abwechselnder Erwärmung des Schälchens, durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation die löslichen Salze auszuziehen, ohne den Bodensatz aufzurühren und erhebliche Mengen davon zu verlieren. Wendet man statt des Wassers eine Kochsalzlösung an, so gelingt die Operation noch leichter und sicherer. Der Rückstand enthält das Strontium als kohlensaures Salz, von dem schon einige Zehntel Milligramm am Platindraht mit etwas Salzsäure befeuchtet die intensivste Reaction geben. Es wird auf diese Art möglich, ohne Platintiegel, ohne Reibschale, ohne Digerirschale und ohne Trichter und Filter alle erforderlichen Reactionen des Aufschliessens, Zerkleinerns, Digerirens und Auswaschens in wenigen Minuten auszuführen.

Die Reaction des Kaliums und Natriums wird durch die Gegenwart von Strontium nicht gestört. Auch die Lithiumreaction tritt neben den drei erwähnten in voller Deutlichkeit auf, wenn die Lithiummenge gegen die des Strontiums nicht zu gering ist. Die Lithiumlinie Li α erscheint dann als ein schmaler, intensiv rother, scharf begrenzter Streifen, auf dem schwächer rothen Grunde des breiten Strontiumstreifens Sr β.

In fraglichen Fällen kann man Lithium von Strontium durch kohlensaures Ammon oder schwefelsaures Natron auf nassem Wege trennen und jedes für sich prüfen.

Die Spectra der unzersetzten Strontiumchloridsalze hat Mitscherlich nach der in der Anmerkung p. 145 gegebenen Methode beobachtet.

Ueber Erkennung ganz kleiner Mengen Strontian neben Kalk siehe unter Calcium.

§ 98. Calciumsalze.

Das Calciumspectrum zeichnet sich aus durch zwei Hauptbanden nahe der Natronlinie, eine im Grün Ca β Fig. 96, die andere im Orange Caα.*) Diese sehr intensive Bande liegt erheblich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin, als die Orangelinie des Strontiums Srα. Die beiden Banden Caα und Caβ erscheinen fast immer gleichzeitig, falls die Menge des Kalks nicht zu gering ist; sie bleiben auch bei langem Erhitzen und sind die eigentlichen charakteristischen Kalkbanden; die übrigen Banden spielen daneben nur eine untergeordnete Rolle. Wir erwähnen: die feinen gelbgrünen Banden auf 3 und 5; diese sieht man nur bei der ganz frisch in die Flamme geführten $CaCl_2$-Probe; länger bleiben die gelbrothen Linien bei —15 und —4 [mit Sr α zusammenfallend] und —1 sichtbar. Ausserdem ist noch eine nur schwer sichtbare violette Linie auf 88 zu erwähnen. Diese gehört nebst einer andern mit Ca β zusammenfallenden dem Metall an. Ca α und β sind Oxydlinien, ebenso die zwischenliegenden grün-gelben. Die Linien des Chlorids fallen zum Theil damit zusammen. Man erhält dieselben durch Einführung von einer Salmiakperle unter die in der Flamme verdampfende Calciumperle oder durch Einblasen von HCl. Doch ist es schwer, alle Oxydlinien zum Verschwinden zu bringen.

Fig. 96 giebt eine Zeichnung des Kalkspectrums nach Lecoq,

---

*) Diese fällt mit einer Strontianlinie zusammen, übertrifft letztere jedoch weit an Intensität und Dauer.

in welcher noch feine Liniendetails innerhalb der Banden α und β erkennbar sind. Daneben ist das Chlorcalciumspectrum abgebildet.

Lecoq nennt ausser den obigen Banden und Linien noch als wichtig Ca γ auf —1.

Die Banden bei — 8,25, —7,75 u. —5, welche dem Ca Cl_2 angehören, verschwinden bei geringer Kalkmenge, sobald das Chlor verjagt ist. Die Bande CaClα erscheint in stark vergrösserten Apparaten als Doppellinie. Bromcalcium und Jodcalcium geben neben Ca α und β noch einige eigenthümliche Linien, die Mitscherlich gezeichnet hat.*)

Aus einem von Bunsen angestellten Versuche ergab sich, dass $^6/_{100000}$ Milligramm Chlorcalcium noch leicht und mit völliger Sicherheit erkannt werden können. Die Empfindlichkeit steht demnach der des Strontians gleich. Nur die in der Flamme



Fig. 96. Kalk-Flammenspectrum und Chlorcalciumspectrum.

*) In beifolgender Nachbildung der Lecoq'schen Tafel sind einige kleine Fehler. Im Original steht der linke Rand des schwarzen Kerns von Ca$_\alpha$ genau auf —10.

flüchtigen Calciumverbindungen zeigen die Reaction, und zwar mit um so grösserer Deutlichkeit, je flüchtiger sie sind. Chlorcalcium, Jodcalcium, Bromcalcium stehen in dieser Beziehung oben an. Schwefelsaurer Kalk giebt das Spectrum erst, nachdem er angefangen hat basisch zu werden, dann aber sehr glänzend und andauernd. Ebenso entwickelt sich die Reaction des kohlensauren Kalkes am deutlichsten, nachdem die Kohlensäure entwichen ist. $CaFl_2$ zeigt die Linien ebenfalls.*)

Verbindungen des Calcium mit feuerbeständigen Säuren z. B. $Ca_3 P_2 O_8$ verhalten sich in der Flamme indifferent; werden sie durch Chlorwasserstoffsäure angegriffen, so lässt sich die Reaction einfach auf folgende Weise erhalten: Man bringt einige Milligramme oder selbst nur einige Zehntel Milligramme der fein pulverisirten Substanz an das etwas befeuchtete plattgeschlagene Platinöhr in den wenig heissen Theil der Flamme, bis das Pulver, ohne zu schmelzen, angefrittet ist. Lässt man einen Tropfen Salzsäure in das Oehr fallen, so bleibt derselbe zum grössten Theil darin hängen. Schiebt man diesen Tropfen vor dem Spalt des Spectralapparates in den heissesten Theil der Flamme, so verdampft er, und zwar in Folge des Leidenfrost'schen Phänomens, ohne ins Kochen zu gerathen. Blickt man, während der Tropfen verdampft, durch das Fernrohr, so erscheint in dem Augenblick, wo die letzten Antheile der Flüssigkeit in Dampf verwandelt werden, ein glänzendes Calciumspectrum, welches bei geringem Kalkgehalt nur einen Moment aufblitzt, bei erheblicheren Kalkmengen aber mehr oder weniger lange anhält.

---

*) Fleck sah bei Einführung von oxalsaurem Kalk in die Flamme eine scharfe Linie bei 60 (?), eine andere bei 51 (Natron = 70 F = 117). Diese Linien machten bei längerer Dauer des Versuchs dazwischen liegenden rothen und grünen Streifen Platz. Die bekannte violette Linie verschwindet bald und kommt nicht wieder. Wenn er Kalk fraktionirt fällte, so erhielt er in den ersten Niederschlägen die rothe, grüne und violette Linie scharf getrennt, im dritten Niederschlag war die violette Linie gar nicht mehr vorhanden und in den letzten Niederschlägen traten die ersten Linien bedeutend zurück, um den dazwischen liegenden Platz zu machen. Fleck glaubt, dass Kalk aus mehreren Erden bestehe. (Zeitschr. f. anal. Ch. 72. 73; Journal f. pr. Ch. N. F. B. 3 p. 354.) Crookes hat dieselbe Ansicht neuerdings ebenfalls ausgesprochen. (Genesis of the elements p. 15.)

Nur in Silicaten, welche von Salzsäure angegriffen werden, lässt sich der Kalk auf diese Weise finden; in nicht durch Salzsäure angreifbaren Silicaten gelingt die Nachweisung am besten folgendermaassen: Einige Milligramme der zu prüfenden, auf das Feinste pulverisirten Substanz werden auf einem flachen Tiegeldeckel mit ungefähr einem Gramm halb zerflossenem Fluorammonium versetzt und der Deckel in die Flamme gehalten, bis er nach Verflüchtigung des Fluorammoniums glüht. Man befeuchtet den auf dem Deckel befindlichen Salzanflug mit 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure und entfernt den Ueberschuss derselben durch abermaliges Erhitzen über der Flamme. Wird jetzt der aus schwefelsauren Salzen bestehende Anflug auf dem Deckel mit dem Fingernagel oder einem Spätelchen zusammengeschabt und ungefähr ein Milligramm davon mittelst des Drahtes in die Flamme gebracht, so erhält man, wenn Ka, Na und Li vorhanden sind, zunächst die charakteristischen Reactionen dieser drei Körper neben oder nach einander. Ist noch Kalk und Strontian vorhanden, so erscheinen deren Spectren gewöhnlich erst etwas später, nachdem das K, Na und Li verflüchtigt ist. Bei sehr geringem Calcium- oder Strontiumgehalt bleibt die Reaction dieser Metalle aus; man erhält sie aber dann sogleich, wenn man den im Reductionsraum der Flamme einige Augenblicke behandelten Draht mit Salzsäure betropft und wieder in die Flamme bringt.

Alle diese Proben, die Erhitzung für sich oder mit Salzsäure, die Behandlung mit Fluorammonium für sich oder mit Schwefelsäure, geben dem Mineralogen und mehr noch dem Geognosten eine Reihe höchst einfacher Kennzeichen an die Hand, um viele in der Natur auftretende Substanzen und namentlich die einander so ähnlichen aus kalkhaltigen Doppelsilicaten bestehenden Mineralien noch in den kleinsten Splitterchen mit einer Sicherheit zu bestimmen, wie sie sonst kaum bei einem reichlich zu Gebot stehenden Material durch weitläufige und zeitraubende Analysen erreichbar ist.

§ 99. Baryumsalze.

Das Barytspectrum ist das verwickeltste unter den Spectren der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden.

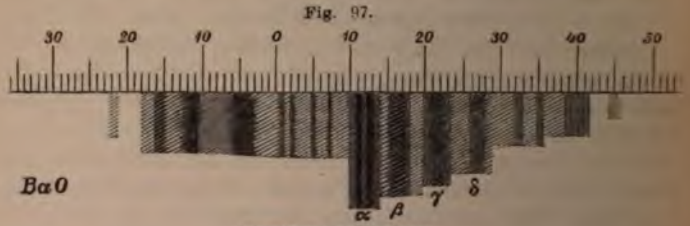
Es enthält eine Anzahl unscharfer grüner und blauer, daneben auch einige schwächere verschwommene rothe Banden (s. Fig. 97). Diese unscharfen Banden sind sehr constant. Von den bisher betrachteten Spectren unterscheidet sich das Barytspectrum schon auf den ersten Blick dadurch, dass es mehrere grüne Banden Baα, Baβ und Baγ hat, welche stets gleichzeitig erscheinen und zuletzt wieder verschwinden. Die Banden γ und δ Fig. 97 nennt Bunsens α und β, obgleich sie weniger intensiv sind; α ist aber nicht charakteristisch, weil sie mit einer Hauptkalkbande zusammenfällt.

Das gezeichnete Barytspectrum ist ein Oxydspectrum, die Linien des Ba-Metalls sind davon total verschieden (s. u.).

Das Barytspectrum verlangt zur Entwickelung eine sehr heisse Flamme.

Eine grosse Menge Chlorbaryum an einen Draht gefrittet,

Fig. 97.



Barytflammenspectrum.

giebt nur anfangs eine Barytreaction, später nicht mehr, während eine kleine Menge sie dauernd giebt.

Der Grund liegt darin, dass die grosse Menge durch die Flamme nicht in glühenden Dampf verwandelt werden kann.

Es scheint auch, als bilde sich bei Anwesenheit einer grösseren Menge $BaCl_2$ schwerflüchtiges Baryumoxychlorid.

Ganz frisch in die Flamme geführt giebt $BaCl_2$ auf einen kurzen Moment die drei sehr charakteristischen $BaCl_2$ Linien α bei 22,9, β bei 27,62 und die schwächere γ bei 19,8 Lecoq (s. Fig. 98).

Diese Linien kann man in dem Oxydspectrum sofort hervorrufen, wenn man unter die Baryt-Probe einen mit Salmiak beladenen Draht hält.

Diese Reaction ist für Ba sehr charakteristisch

und dient zur Unterscheidung von andern Körpern, wie Kupfer, Mangan etc., die in der Flamme ebenfalls grüne Banden geben.

Die Intensität der Banden des Ba O-Spectrums wird von verschiedenen Autoren verschieden angegeben und stellt sich auch je nach der Menge von Barytsalz in der Probe verschieden dar.

Bei grossem Gehalt an Ba-Salz erkennt Lecoq die unscharfe Linie bei 0,33 als zweite der Helligkeit nach und bezeichnet sie mit β. Verfasser kann dieselbe jedoch nicht als charakteristisch erachten. Er rangirt die Linien ihrer Helligkeit nach wie folgt:

α Doppellinie, unscharf, auf 11,4 und 12,5
β Bande, rechts heller, rechter Rand bei 18,5
γ „ unscharf, rechter Rand bei 24,03
δ „ „ „ „ „ 29,8*)
ε „ „ Mitte bei 40.

Bei sehr wenig Baryum erscheinen nur α 111,4, δ und ε.

Ausserdem erkennt man aber noch eine ganze Reihe unscharfer Linien im Roth, Orange und Gelbgrün, die bei längerem Erhitzen zu Banden zusammenlaufen; Fig. 97 giebt das Bild einer länger geglühten Probe.

Charakteristisch sind die rothen Banden und unscharfen Linien nicht; sie fallen zum Theil mit Kalkbanden zusammen.

Ueber Erkennung von Ca neben Baryt s. u.

Die verhältnissmässig ziemlich grosse Ausdehnung des Spectrums ist Ursache, dass überhaupt die Spectralreaction der Baryumverbindungen etwas weniger empfindlich ist als die der bisher betrachteten Körper. Dennoch wird durch die Reaction noch weniger als ungefähr $^1/_{1000}$ Milligr. mit völliger Deutlichkeit angezeigt; dies entspricht $^1/_{3000}$ der Natronempfindlichkeit.

Chlorbaryum, Brombaryum, Jodbaryum, Fluorbaryum, Baryterdehydrat, kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zeigen die Reaction am ausgezeichnetsten, und können daher durch unmittelbares Erhitzen in der Flamme erkannt werden.

Durch Salzsäure angreifbare, Baryterde enthaltende Silicate geben die Reaction, wenn sie, wie beim Kalk angegeben,

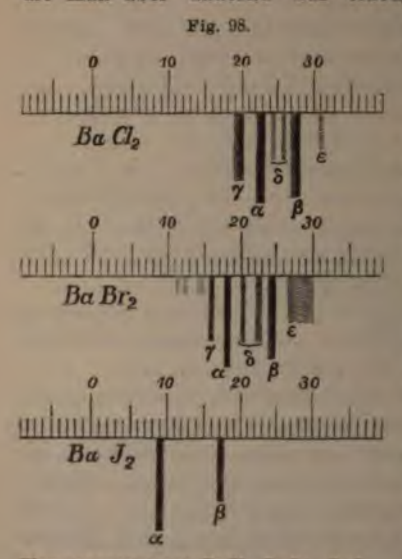
*) Diese ist in der Figur 97 nicht ausdrucksvoll genug gezeichnet.

mit einem Tropfen Salzsäure in die Flamme gebracht werden, ebenfalls. So erzeugt z. B. Barytharmoton, auf diese Weise behandelt, die Linie Ca α und Ca β neben den Linien Ba α und Ba β.

Verbindungen der Baryterde mit feuerbeständigen Säuren, die sich mit oder ohne Salzsäure in der Flamme indifferent verhalten, schliesst man am besten auf die § 97 beim Strontium angegebene Weise mit kohlensaurem Natron auf und prüft den dadurch erhaltenen kohlensauren Baryt.

§ 100. Spectren des $BaCl_2$, $BaBr_2$ und BaJ_2. Die drei Haloidsalze des Baryums geben sehr charakteristische Spectren, die man aber dauernd nur erzeugen kann durch Einführen von HCl-, HBr- oder J-Dampf in die Flamme.

Fig. 98.



Flammenspectra von $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaJ_2.

Bequemer, aber freilich nur für kurze Zeit erhält man sie beim Einführen von NH_4Cl, NH_4Br und NH_4J in die Flamme unter eine bereits darin befindliche glühende BaO-Probe. Man sieht dann plötzlich die gezeichneten Linien Fig. 98 aufleuchten; nachher stellt sich wieder das BaO-Spectrum Fig. 97 ein.

Die Spectren sind dadurch ausgezeichnet, dass sie als L i n i e n s p e c t r e n erscheinen, obgleich die Linien nicht die Schärfe von Metalllinien haben (s. Fig. 98).

Lecoq notirt folgende Linien:*)

$BaBr_2$	α	18,0
	β	24,5
	γ	16,01
	δ	20,25
		22,58
BaJ_2	α	9,0
	β	17,35

*) Die Linien des $BaCl_2$ sind bereits oben verzeichnet.

In Brom und Jod lässt sich ein Gehalt von Chlor ırch Aufblitzen der $BaCl_2$-Linie (s. o.) beim Einbringen n Gemengen des betreffenden Stoffs mit BaO leicht erkennen.

Das $BaCl_2$-Spectrum ist aber ganz besonders schätzbar r Erkennung des Baryts selbst. Man kann bei Gegenwart derer mehrere grüne Linien und Banden gebender Körper ryt nicht besser erkennen als durch Einführung von Salmiak ter die glühenden Probe, nachdem das Spectrum in voller ntwicklung sichtbar geworden ist.

Falls Ba gegenwärtig ist, erkennt man dasselbe sofort dem Aufblitzen der $BaCl_2$-Linien.

§ **101. Gemenge von Baryt, Strontian und Kalk.** Kleine engen Kalk sind neben Baryt nicht sofort zu erkennen, da ie Banden Caα und Caβ mit Barytbanden zusammenfallen ergl. Uebersichtstafel p. 136). Der Kalk verräth sich aber nter solchen Umständen sofort, wenn man Salmiak unter die räftig glühende grünleuchtende Barytprobe bringt. Die Baryt-anden verschwinden dann und machen den $BaCl_2$-Linien latz (s. o.). Die Kalkbanden verschwinden aber dadurch icht (falls man nicht die Flamme durch zu viel Salmiak u sehr abgekühlt hat) und lassen sich neben den $BaCl_2$-Linien sehr gut erkennen (s. Fig. 96). Man prüfe vorher en Salmiak in der Flamme auf einen Kalkgehalt.

Kalk lässt sich neben Baryt auch erkennen, wenn man eine Vergleichungsflamme mit reinem Baryt daneben betrachtet. Es fällt dann sofort das deutlichere Herausspringen der Kalk-linien aus dem Barytspectrum der gemischten Probe auf. Diese Methode der Vergleichung kann auch in anderen Fällen angewendet werden (bei Spuren von Sr in Ca etc. etc.).

Bei reichem Kalkgehalt zeigt sich gewöhnlich im Gemenge der leichter flüchtige Kalk in seinen Hauptbanden zuerst, später erst Strontian und Baryt.

Kommen die drei Erdalkalien in sehr ungleichen Mengen emeinschaftlich vor, so löst man die durch Aufschliessen rhaltenen kohlensauren Salze in einem Tropfen Salpetersäure nd zieht aus dem abgedampften Rückstand den Kalk mit lkohol aus. Der Rückstand enthält dann noch Baryt und trontian, die sich, wenn sie nicht in allzu ungleicher Menge rkommen, leicht neben einander erkennen lassen. Handelt

es sich darum, die letzten noch wahrnehmbaren Spuren von Strontium in Baryt nachzuweisen, so verwandelt man den Rückstand durch Glühen mit Salmiak in Chlorverbindungen, aus denen sich das Chlorstrontium durch Alkohol in der zur Erkennung hinlänglich concentrirten Form leicht ausziehen lässt. Sind unter den nachzuweisenden Stoffen nicht einzelne in verschwindend kleinen Mengen vorhanden, so werden alle solche vorgängige Scheidungen unnöthig. Bei kleinen Kalkmengen ist auch eine Trennung mit Alkohlol gerathen. Salpetersaurer Kalk löst sich darin auf, salpetersaurer Baryt und Strontian aber nicht.

§ 102. Auffinden von Spuren der Erdalkalien nach Bunsen. Kommen, wie sehr oft, in Mineralwassern und Gesteinen nur verschwindend kleine Spuren von Strontianerde und Baryterde neben grossen Mengen von Kalk vor, so digerirt man diese in salpetersaure Salze übergeführten Basen mit kleinen Mengen absoluten Alkohols. Der kleine Rest von salpetersaurem Strontian und Baryt, welcher dabei zurückbleibt, oder sich nach einigen Stunden ausscheidet, wird auf ein winziges Filterchen gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, das mit einem haarfeinen Platindraht sorgfältig umwickelte Filter in der höchsten Oxydationsflamme verascht und die in der Asche enthaltenen Basen mittelst eines Capillarfadens durch Salzsäure in Chloride verwandelt, deren Flammenspectrum man beobachtet. Sieht man neben der gewöhnlich noch stark auftretenden Natriumlinie nur das Strontiumspectrum, so kann man die äussersten Spuren von Baryum, die sich unter den obwaltenden Umständen nicht sogleich zu erkennen geben, dadurch noch nachweisen, dass man die Probe am Platindraht wiederholt abwechselnd glüht und mit Salzsäure befeuchtet; es werden dadurch noch Spuren von Baryt sichtbar, die sich sonst jeder Wahrnehmung entziehen.

Um in Barytmineralien den Nachweis verschwindend kleiner Spuren von Kalk und Strontian zu führen, zieht man die drei in Chloride verwandelten Basen mit möglichst wenig absolutem Alkohol aus und verdampft denselben; der hinterbleibende oft kaum sichtbare Rückstand der Alkohollösung wird mit einem Streifchen Fliesspapier aufgewischt, das Papier im Platindraht verascht, die Asche zu wiederholten Malen

bwechselnd geglüht und wieder mit Salzsäure befeuchtet und wischen durch das Flammenspectrum beobachtet.

Handelt es sich um Auffindung verschwindend kleiner 'alk- und Barytspuren in Strontianmineralien, so zieht man ie in Chloride verwandelten Basen wiederholt zuerst mit altem und dann mit heissem Alkohol aus; in dem ersten uszuge findet man den Kalk, in den späteren Strontian und den letzten den Baryt nach dem eben angegebenen Verhren. Die schwefelsauren Salze der Barytgruppe sind zu chwer flüchtig, um Spectren in der Flamme zu geben. Zur 'mwandlung derselben in Chloride glüht man die in eine echsfache Papierlage eingehüllte, mit haarfeinem Platindraht mwickelte Probe, nach Veraschung des Papiers in der Oxydaonsflamme, in der leuchtend gemachten Gasflamme und beeuchtet die so zu Sulfüren reducirte Probe mit Salzsäure iittelst eines Capillarfadens.

Bei allen diesen Reactionen zeigen die in der Flamme rhitzten Chloride fast immer einen erheblichen Gehalt an 'atriumverbindungen, deren continuirliches Spectrum die eutlichkeit der übrigen zu beobachtenden Linien beeinträchtigt. Ian entfernt daher zuvor diese Natriumverbindungen aus der 'erle am Platindrahte durch heftiges anhaltendes Glühen in er oberen Oxydationsflamme und prüft dann erst die von euem mit Salzsäure befeuchtete Perle auf ihre Spectren.

§ 103. **Beachtenswerthe allgemeine Kennzeichen.** Für enjenigen, welcher die einzelnen Spectren aus wiederholter nschauung kennt, bedarf es einer genauen Messung der inzelnen Linien nicht; ihre Farbe, ihre gegenseitige Lage, re eigenthümliche Gestalt und Abschattirung, die Abufungen ihres Glanzes sind Kennzeichen, welche selbst für en Ungeübten zur sicheren Orientirung vollkommen hinreichen. Vie es als Charakter einer Fällung gilt, dass sie gelatinös, ulverförmig, käsig, körnig oder krystallinisch ist, so zeigen uch die Spectrallinien ihr eigenthümliches Verhalten, indem ie einen an ihren Rändern scharf begrenzt, die anderen entreder nur nach einer oder nach beiden Seiten entweder gleichrtig oder ungleichartig verwaschen, oder indem die einen reiter, die anderen schmäler erscheinen. Und wie wir nur iejenigen Niederschläge, welche bei möglichst grosser Ver-

dünnung der zu fällenden Substanz noch zum Vorschein kommen, als Erkennungsmittel benutzen, so verwendet man in der Spectralanalyse zu diesem Zwecke nur diejenigen Linien, welche zu ihrer Erzeugung die geringste Menge Substanz und eine nicht allzu hohe Temperatur erfordern. In Beziehung auf solche Kennzeichen stehen sich daher beide Methoden ziemlich gleich. Dagegen gewährt die Spectralanalyse rücksichtlich der als Reactionsmittel benutzten Farbenerscheinungen eine Eigenthümlichkeit, die ihr unbedingt einen Vorzug vor jeder anderen analytischen Methode sichern muss. Unter den Niederschlägen, welche zur Erkennung von Stoffen bestimmt sind, erscheinen die meisten weiss und nur einige gefärbt. Dabei ist die Färbung der letzteren nur wenig constant und variirt in den verschiedenen Abstufungen je nach der dichteren oder mehr zertheilten Form der Fällung. Oft reicht schon die kleinste Beimengung eines fremden Stoffes hin, eine charakteristische Färbung bis zur Unkenntlichkeit zu verwischen. Feinere Farbenunterschiede der Niederschläge kommen daher als chemische Kennzeichen gar nicht mehr in Frage. Bei der Spectralanalyse dagegen erscheinen die farbigen Streifen unberührt von solchen fremden Einflüssen und unberührt durch die Dazwischenkunft anderer Stoffe. Die Stellen, welche sie im Spectrum einnehmen, bedingen eine chemische Eigenschaft, die so unwandelbarer und fundamentaler Natur ist, wie das Atomgewicht der Stoffe, und lassen sich daher mit fast astronomischer Genauigkeit bestimmen.

§ 104. **Vorsichtsmaassregeln.** Flammenspectren von Spuren von Stoffen werden am besten erhalten, wenn man die zu prüfenden Perlen, um die höchsten Temperaturen zu erzielen, an der nicht zu einem Oehr umgebogenen äussersten Spitze eines haarfeinen Platindrahtes in den Schmelzraum der nichtleuchtenden Flammen bringt.

Als Rohmaterial zieht man die Chlorverbindungen vor, weil sie sich durch ihre Flüchtigkeit und die Leichtigkeit, mit der sie herzustellen sind, besonders empfehlen. Wo es sich um Gemenge dieser in der Flamme zu verflüchtigenden Chloride handelt, hängt es von der relativen Menge und Flüchtigkeit derselben ab, in welcher Reihenfolge nach einander die Spectren

derselben im Verlaufe der Erhitzung zum Vorschein kommen. Wird einer nur bei höheren Temperaturen flüchtigen Substanz, welche für sich allein ein intensives Linienspectrum giebt, ein anderer schon bei niederen Temperaturen flüchtiger kein Spectrum gebender Stoff in steigendem Verhältniss beigemengt, so nimmt das Spectrum an Deutlichkeit allmählich ab, bis es am Ende nicht selten gar nicht mehr kenntlich ist. Haben beide Stoffe Linienspectren, so erhält man zuerst oft nur die Spectralreaction des leichtflüchtigeren Stoffes und sieht die des schwerflüchtigeren erst in dem Maasse, als der leichtflüchtigere durch wiederholtes Befeuchten mit Chlorwasserstoffsäure und heftiges Erhitzen sich mehr und mehr verflüchtigt, in immer grösserer Deutlichkeit hervortreten. Diese Erscheinung hat in dem Umstande ihren Grund, dass die erhitzte Probe stets die niedrigste der Verflüchtigungstemperaturen der in ihr verdampfenden Körper nahezu annimmt, die in höherer Temperatur verdampfenden also noch nicht oder nur sehr sparsam zu Verflüchtigung gelangen können (Bunsen).

§ **105. Beobachtung mit dem Universalspectroskop.** Das Universalinstrument (§ 37) kann, obgleich ihm die Scala fehlt, aus dem p. 54 angegebenen Grunde mit gleicher Sicherheit als das Bunsen'sche Instrument zur Bestimmung der Alkalien etc. angewendet werden. Das Spectrum erscheint hier schmäler, die Linien desshalb enger, ihre Lage lässt sich durch die Stellung zu den Sonnenlinien des Vergleichsspectrums erkennen. Da in Bunsen's Uebersichtstafel die Bunsenlinien angegeben sind, so ersieht man jene Lage sofort.

Im Zweifelsfalle benutze man das Vergleichsspectrum (a. a. O.).

Man kann die Vergleichung auch vornehmen, ohne zu zwei Flammen seine Zuflucht nehmen zu müssen. Man bringt eine Vergleichsprobe in die Hauptflamme, in welcher der zu erkennende Stoff verdampft. Sind die Linien der Vergleichsprobe mit der des Stoffs identisch, so ist auch die Identität der beiden Stoffe erwiesen.

§ 106. Magnesium- und Aluminiumverbindungen. Man sollte glauben, dass die Spectren der Magnesium- und Aluminiumverbindungen ebenso leicht wie die Spectren der Alkalien und alkalischen Erden erhalten werden können. Dahin

zielende Versuche geben aber ein negatives Resultat. Bringt man z. B. Chlormagnesium oder Chloraluminium in die Bunsenflamme, so werden sie zersetzt und die reinen nicht flüchtigen Erden bleiben am Platindraht haften. Von einem Linienspectrum bemerkt man nichts. Obgleich es nun wohl möglich ist, die Spectralreaction von Aluminium metall herzustellen, so kann dieses doch nicht zur Entdeckung der Verbindungen gedachten Körpers mit Vortheil benutzt werden. Wir kommen auf dieses Metallspectrum und auf das Magnesiumspectrum noch weiter unten zurück, wo wir die Hilfsmittel zu ihrer Herstellung besprechen werden. Die Absorptionsspectralanalyse liefert ein vortreffliches Mittel, beide Körper mit leichter Mühe nachzuweisen (s. unter Thonerde und Magnesia).

§ 107. **Praktische Nutzanwendung der Reaction der Alkalien und alkalischen Erden in der qualitativen Analyse.** Bedingung für die Erkennung der Alkalien und alkalischen Erden durch Spectralanalyse ist, dass sie aufgeschlossen sind, d. h. eine durch die Flamme leicht reducirbare Verbindung bilden.

Am besten eignen sich Chloride (s. o.); aber auch Sulfate versagen nicht. Das Nähere ist bei der Besprechung der einzelnen Stoffe (s. o.) ausgeführt. Von den häufiger vorkommenden Erden versagen nur MgO und Al_2O_3 bei der Spectralreaction mit Flamme.

Dagegen liefert uns die Spectralanalyse zur Erkennung der übrigen Körper so sichere Reactionen in so bequemer Weiee, dass Jedermann, der mit dem Spectrokop umzugehen weiss, den optischen Weg dem gewöhnlichen nassen vorziehen wird. Man überdenke, was der nasse Weg bei einem systematischen Gang der Analyse alles fordert: Trennen der Alkalien von den alkalischen Erden durch Niederschlagen mit kohlensaurem Ammon, Filtriren, Auflösen des Niederschlags mit Salzzäure, Fällen mit schwefelsaurem Natron, Filtriren, Prüfen des Filtrats mit Oxalsäure, dann Untersuchung auf Strontian und Baryt mit Kieselfluorwasserstoffsäure etc. etc. Endlich Bestimmung der Alkalien mit Platinchlorid. Welcher mühselige und weitläufige Weg im Vergleich zu dem spectralanalytischen!

Dieser wird nun folgendermaassen mit dem systematischen Gang einer nassen Analyse verbunden:

§ 108. Spectroskopische Prüfung eines Rückstandes der nassen Analyse. Nachdem Metalle und Erden ausgefällt sind, filtrirt man und prüft die mit Salzsäure sauer gemachte Flüssigkeit im Platindraht. Sind die genannten Erdalkalien und Alkalien in sehr merklicher Menge vorhanden, so verrathen sich dieselben hierbei schon durch ihre Reaction. Bei sehr kleiner Menge wird sie jedoch leicht übersehen. Für solchen Fall dampft man die Flüssigkeit, welche Erden und Alkalien enthält, zur Trockniss, verjagt das überschüssige Ammonsalz durch Erhitzen und prüft in der Flamme:

a. ohne Zufügung von Salzsäure.

1) Es zeigen sich verschiedene grüne und rothe Banden neben rothen und gelben Linien: (Man achte auf die Banden der Bunsenflamme, welche zuweilen täuschen s. p. 134.)

Anwesenheit von Baryt oder Borsäure und den übrigen Erden und Alkalien: a. Man mache ein Vergleichungsspectrum mit reinem $BaCl_2$ (siehe § 99) und beobachte, welche Banden desselben mit den Banden der Probe stimmen und welche nicht.

b. Man führe NH_4Cl unterhalb der hell leuchtenden Probe in die Flamme: Es erscheinen die drei $BaCl_2$-Linien. Dann ist die Anwesenheit von Baryt zweifellos.

c. Es erscheinen keine $BaCl_2$-Linien: Abwesenheit von Baryt. (Prüfung auf Borsäure s. unter Metalloide.)

2) Es erscheint nur eine grüne Bande: Abwesenheit von leicht aufschliessbarem Baryt. Anwesenheit von Ca. (Man beobachte die gelbrothe Caα-Bande s. p. 151.)

3) Sehr glänzende gelbe Linie auf 0: Na in merklicher Menge. Matte gelbe Linie auf 0: Na in Spuren.

4) Es zeigt sich dicht bei der Natronlinie eine hellgelb-rothe Bande event. rothe Banden und eine blaue Linie (s. § 96) Strontian (Controlle durch Vergleich mit Strontianspectrum).

5) Es erscheint eine blaue Linie: Srδ. (Controlle durch Beobachtung von Srα).

6) Es erscheinen rothe scharfe resp. unscharfe Linien: Ka oder Li oder beide. Man controllire durch die Lage der Linien. Li erkennt man neben Sr nach p. 149.

7) Es erscheint neben verschiedenen Linien bei violetter Flammenfarbe ein continuirliches Spectrum: Kali. Controlle: Anwesenheit der rothen K_α-Linie.

8) Es erscheint keine grüne Bande. Abwesenheit von Kalk und Baryt (und Borsäure).

9) Es erscheinen keine grünen, aber dafür mehrere rothe und rothgelbe Banden: Strontian. Feststellung durch Beobachtung der Hauptstrontian-Bande bei Na_α (a. a. O.)

Erscheint von allen diesen Reactionen auch nach längerem Glühen keine, so geht man zur Prüfung mit HCl über.

b. Prüfung mit Salzsäure.

Man taucht die ohne Salzsäure geglühte Probe in Salzsäure und bringt sie wieder in die Flamme.

Dann können sich alle die Erscheinungen von 1—8 wiederholen, indem jetzt durch die Salzsäure Alkalien und alkalische Erden aufgeschlossen werden.

c. Aufschliessung mit Na_2CO_3 oder HFl.

Man prüft den nach a und b untersuchten Körper nach der Methode § 97 oder 99.

Man kann auch den hier vorgeschriebenen Gang der Analyse ändern. Wer spectroskopisch geschult ist, d. h. die Reactionen der hier in Rede stehenden Körper an reinen Substanzen durchgemacht, die Spectren nicht blos flüchtig angesehen, sondern in Curven gezeichnet (s. Fig. 91) und dadurch eingeprägt hat, der erkennt ein Gemisch von Alkalien und Erdkalien rascher, als er diesen Paragraphen durchzulesen vermag.

Ueber Untersuchung von Gemengen von Ca-, Ba- und Sr-Salzen und Auffindung von Spuren s. § 101. 102.

Sind alkalische Erden nur in kleinen Mengen vorhanden, so können diese in den Schwefelammonniederschlag mit übergehen. Derselbe kann dann unmittelbar in den Draht gebracht und spectroskopisch event. unter Befeuchten mit HCl geprüft werden. Ist Mangan zugegen, so können die grünen Banden desselben zur Verwechselung mit Baryt führen. Die Salmiakprobe lässt jedoch die Barytbanden als solche leicht erkennen (§ 99).

§ 109. Untersuchung von Mineralien. Handelt es sich um Untersuchungen von Mineralien, wo man in der Regel den systematischen Gang der qualitativen Analyse erheblich vereinfacht, so führen die Reactionen mit Salzsäure, Fluorammon und Soda, wie sie Bunsen angiebt, rasch zum Ziel (s. § 97. 99). Wichtig ist aber hierbei die sorgfältige Aufschliessung. Manche Silicate werden schon durch Salzsäure allein aufgeschlossen, wie die Zeolithe; hier offenbaren sich dann die Alkalien und Erden leicht. Bei andern geschieht dieses nur nach kräftigem Glühen, z. B. Granat, der dann eine ausgezeichnete Kalkreaction giebt. Auch Sulfate wie Schwerspath und Coelestin geben nicht sofort die Baryt- oder Strontianreaction, wohl aber nach dem Glühen und Befeuchten mit Salzsäure. Alaunstein und Chromalaun muss man ziemlich lange glühen, ehe sie die Kalireaction geben; auch Aschen verhalten sich ähnlich.

Durch Säuren nicht zersetzbarer Silicate pulvere man sehr fein und sei bei der Aufschliessung mit Soda oder Fluorammon nicht sparsam. Bei ungenügendem Aufschliessen übersieht man gar zu leicht reichlich vorhandene Bestandtheile.

Der richtige Gang bei Mineraluntersuchungen ist der, dass man zuerst einen Splitter für sich in der Platinzange in die Flamme bringt und glüht. Dann wiederholt man die Probe mit dem gepulverten Mineral, welches man in das angefeuchtete Oehr des Platindrahts nimmt. Dann behandelt man dieselbe Probe mit einem Tropfen Salzsäure, den man hineinfallen lässt; endlich, falls man Silicate vor sich hat, noch mit NH_4Fl oder Soda.

Unschätzbar ist die Spectralanalyse gerade zur Untersuchung der Silicate, wo das so beliebte Löthrohr oft wenig gute Unterscheidungsmittel gewährt, ebenso bei Untersuchung von Ackererden, Wässern, Pflanzenaschen, Mutterlaugen etc., wie nachfolgende Beispiele von Bunsen zeigen mögen:

1. Ein Tropfen Meerwasser, am Platindraht verflüchtigt, zeigt eine starke Natriumreaction und nach Verflüchtigung des Kochsalzes eine schwache Calciumreaction, die durch Befeuchten des Drahtes mit Salzsäure auf Augenblicke höchst intensiv wird. Behandelt man einige Decigramme Meerwasserrückstand auf die beim Lithium angegebene Weise mit Schwefelsäure und Alkohol, so

erhält man leicht die Reaction des Kaliums und Lithiums. Die Gegenwart des Strontiums im Meerwasser kann am besten in den Kesselsteinen der Seedampfschiffe nachgewiesen werden. Die filtrirte salpetersaure Lösung derselben hinterlässt nach dem Abdampfen und Auflösen in möglichst wenig Alkohol eine von basischem Eisenchlorid gelblich gefärbte Trübung, die sich nach einigen Tagen absetzt und auf einem Filterchen gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen werden kann, wodurch aller salpetersaurer Kalk, der in Alkohol löslich ist, weggewaschen wird. Das in einem feinen Platindraht verbrannte Filter giebt neben den Calciumlinien ein vollständiges und intensives Strontiumspectrum.

2. Soolwasser zeigen oft schon unmittelbar die Kalium-, Natrium-, Lithium-, Calcium- und Strontiumreaction. Bringt man z. B. einen Tropfen des Dürckheimer oder Kreuznacher Mineralwassers in die Flamme, so erhält man die Linien Naα, Liα, Caα und Caβ. [Verfasser erhielt damit auch Kα.] Wendet man statt des Soolwassers einen Tropfen seiner Mutterlauge an, so entstehen dieselben Linien mit dem intensivsten Glanze. In dem Maasse als das Chlornatrium und Chlorlithium verdampft und das Chlorcalcium basischer wird, entwickeln sich allmählich die charakteristischen Linien des Strontiumsspectrums, welches sich nach und nach immer glänzender in seiner Vollständigkeit zeigt. Man erhält also hier durch den blossen Anblick eines einzigen in der Flamme verflüchtigten Tropfens in wenigen Augenblicken die vollständige Analyse eines Gemenges von fünf Stoffen.

3. Der Aschenstumpf einer Cigarre mit etwas Salzsäure befeuchtet und in die Flamme gehalten giebt die Linien Naα, Kα, Liα, Caα, Caβ. [Lithium konnte Verfasser nur in türkischem und echtem Havannah-Tabak bemerken.]

4. Kaliglas von einer Verbrennungsröhre gab sowohl mit als ohne Salzsäure Naα und Kα, mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt noch Caα, Caβ und Spuren von Liα. [Mit Salzsäure giebt das Glaspulver dieselbe Reaction noch kräftiger. V.]

5. Orthoklas von Baveno giebt nach Bunsen für sich oder mit Salzsäure nur Naα nebst Spuren von Kα und Liα; mit Fluorammonium und Schwefelsäure die intensiven Linien Naα, Kα und etwas schwächer Liα. Nach Verflüchtigung der so nachgewiesenen Bestandtheile, mit HCl in die Flamme gebracht, giebt die Probe nur ein kaum unterscheidbares Aufblitzen der Linien Caα und Caβ. Bei etwas verwittertem Feldspath erhielten wir Liα und Caα und β leicht, bei festen Stücken, namentlich solchen, die in der Flamme nicht dekripitirten, erhielten wir die Li-Reaction nicht, die Kalkreaction sehr schwach. Der nach diesen Prüfungen dem Platindrahte angefrittete Rückstand zeigt, mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und geglüht, die für Thonerde charakteristische Färbung. Nimmt man noch die bekannte Reaction auf Kieselerde hinzu, so ergiebt sich aus diesen in wenigen Minuten ausführbaren Prüfungen, dass der Orthoklas von Baveno Kieselerde, Thonerde,

Kali mit Spuren von Natron, Kalkerde und Lithion enthält, sowie dass jede Spur von Baryterde und Strontianerde darin fehlt.

6. Adular vom Gotthard verhielt sich ganz ähnlich wie der Orthoklas von Baveno, nur dass die Lithiumreaction völlig, die Calciumreaction fast völlig fehlte.

7. Labrador von St. Paul giebt für sich nur die Natriumlinie Na α, nicht aber das Calciumspectrum. Die mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtete Probe aber bringt die Calciumlinien Ca α und Ca β sehr glänzend hervor. Bei der Probe mit Fluorammonium erhält man noch eine schwache Kaliumreaction und kaum bemerkbare Spuren von Lithium.

8. Labrador aus dem Kugeldiorit von Corsika verhielt sich ebenso, nur dass die Spuren der Lithiumreaction fehlten.

9. Mosanderit aus Brevig und Tscheffkinit aus dem Ilmengebirge geben für sich nur die Natriumreaction, bei der Behandlung mit Salzsäure aber die Calciumlinien Ca α und Ca β.

10. Melinophan von Lamon gab für sich nur Na α, mit Salzsäure aber noch Ca α, Ca β und Li α.

11. Scheelit and Sphen geben schon bei der Behandlung mit Salzsäure die Calciumreaction sehr intensiv.

12. Finden sich geringe Spuren Strontium neben dem Calcium, so wählt man am zweckmässigsten die Linien Sr δ zur Erkennung des ersteren. Mit Hülfe derselben gelingt es sehr leicht, in sehr vielen neptunischen Kalksteinen einen geringen Strontiumgehalt nachzuweisen. Na α, Li α, K α, besonders Li α, zeigen sich schon unmittelbar bei dem Glühen des Kalksteins in der Flamme. Durch Salzsäure in Chlorcalcium verwandelt und in dieser Form in die Flamme gebracht, geben diese Gesteine dieselben Linien und ausserdem häufig noch deutlich genug die Linie Sr δ. Dieselbe erscheint aber nur auf kürzere Zeit, indem sie sich in Folge der Verdampfungsprocesse in der Flamme allmählich entwickelt und kurz vor dem Erblassen des Kalkspectrums am deutlichsten hervorzutreten pflegt.

§ 110. **Empfindlichkeit der Spectralanalyse.** Die Feinheit der Spectralreactionen ist bereits durch den Urheber Bunsen in ganz erstaunlichen Zahlen constatirt worden. Ein Dreimilliontel Milligramm Natron genügt zur Natriumreaction. Diese fabelhafte Feinheit ist freilich bei anderen Substanzen nicht vorhanden. Von Lithium ist die 27fache Menge, von Kalium die 3000fache Menge nöthig, um eine merkliche Reaction hervorzubringen. Dennoch ist auch hier die nöthige Menge ganz erstaunlich gering (bei Kali $^1/_{1000}$ eines Milligramms). Man hat daraus höchst voreilig den Schluss gezogen, dass, weil die Spectralanalyse Gewichtsmengen von Stoffen verräth, welche der Chemiker bei gewöhnlichen Analysen

wegen zu kleiner Menge vernachlässigen kann, sie nur einen Werth habe, wenn es gelte, Spuren zu bestimmen, sonst aber Irrungen veranlasse, indem der Ungeübte geneigt sei, Spuren von Körpern als Hauptbestandtheile eines Gemenges aufzufassen. Solche Irrthümer können aber nur dem sehr Ungeübten passiren. Der Geübte erkennt sehr bald die Unterschiede in der Intensität und Dauer der Linien, je nachdem grössere oder geringere Mengen eines Stoffs gegenwärtig sind und er wird kaum in die Lage kommen, Spuren für wesentliche Bestandtheile zu halten. Dann aber ist solcher Irrthum auch nur denkbar, wenn man einen Körper in concentrirtester Form als feste Substanz in Untersuchung nimmt. Hier kann allerdings $^1/_{1000}$ Beimengung, die man in gewöhnlichen Analysen vernachlässigt, sich unter Umständen verrathen. Ganz anders aber ist es, wenn der betreffende Stoff in Säure oder Wasser gelöst wird. Man denke z. B. 1 Gramm $^1/_4$ $^0/_0$ Strontian haltigen Kalk, der in 100 Cub Wasser mit Salzsäure gelöst ist. Nimmt man von dieser Lösung einen kleinen Tropfen in einen Platindraht, so beträgt dieser etwa 0,1 Gramm, in diesem befinden sich nur $^1/_{1000}$ Kalk; Strontian aber nur in einer Menge, die kaum mehr nachweisbar ist. Hier wird demnach nur der wesentliche Bestandtheil durch die Spectralanalyse verrathen und erst durch grössere Concentration der Lösung erkennt man die anderen in geringerer Menge anwesenden Bestandtheile.

In ähnlicher Concentration hat man aber die bewussten Stoffe oft genug bei qualitativen Analysen und in Mineralwässern und man hat es stets durch Verdünnung in seiner Gewalt, das Quantum vom angewendeten Stoff zu vermindern und dadurch ein ganz sicheres Kriterium über die Wesentlichkeit eines Bestandtheils zu erhalten.

Anderseits ist aber zu beachten, dass die Empfindlichkeit der Reaction weniger gross ist, wenn ein Körper mit verschiedenen anderen gemengt ist, als wenn er rein ist. Gerade dieser Umstand nöthigt bei der Spectralanalyse zu den beschriebenen Trennungsmethoden, wenn es die Aufsuchung von sehr kleinen Mengen gilt (s. auch § 101. 102).

Wie wichtig in technischer Hinsicht die Spectralreactionen sind, das hat Bunsen selbst betont, indem er sagt: „Wo es

sich bei der technischen Gewinnung der Lithiumverbindungen um die Auswahl des Rohmaterials und die Auffindung einer zweckmässigen Darstellungsmethode handelt, gewährt die Spectralanalyse ein Hülfsmittel von unschätzbarem Werthe etc. etc. (s. o. p. 139 die Anmerkung, betreffend den Lithiongehalt der Quelle des Wheal Clifford Grube in Cornwall).

Capitel III.

Spectren der selteneren Alkalien.

§ 111. Caesium und Rubidium.

Wie bereits früher angeführt, ist es gelungen, mit Hilfe der Spectralanalyse neue Stoffe nachzuweisen, deren Vorhandensein bisher den Chemikern gänzlich entgangen ist. Hierher gehören vor allen die zwei von Bunsen selbst entdeckten Metalle Caesium und Rubidium.

Behandelt man Lepidolith nach einer der Methoden, durch welche die Alkalien von den übrigen Bestandtheilen getrennt werden und fällt die Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen Niederschlag, der im Spectroskop nur die Kalilinien erkennen lässt. Kocht man diesen wiederholt mit Wasser aus, so giebt der Rückstand bald zwei neue prachtvolle violette Linien und bei weiterem Auskochen neben mehreren anderen noch zwei intensive rothe. Keine dieser Linien gehört einem bis dahin bekannten Element an. Bunsen deutete sie daher als Linien eines neuen Metalls: Rubidium.

Aus dem Dürckheimer Kali-, Natron-, Lithion-, Kalk- und Strontianhaltigen Mineralwasser erhielt Bunsen durch Abdampfen und Abscheiden der Erden die Alkalisalze als ein Gemenge, das nach Abscheiden des Lithions mittelst kohlensauren Ammons und wässerigen Alkohols, worin Li_2CO_3 unlöslich ist, bei der Prüfung im Spectroskop ausser den Kalilinien zwei schöne blaue Linien zeigte, die mit keinen Linien der bekannten Körper Kalium, Natrium, Lithium identifizirt werden konnten. Bunsen schloss daraus auf das Vorhandensein eines neuen bisher unbekannten Metalls, das er

Caesium nannte. Neben diesem fand sich auch das oben genannte Rubidium in dem Wasser und er suchte dasselbe zu gewinnen. Dazu dient am besten die ungleiche Löslichkeit ihrer Platindoppelsalze. Gleich dem Kaliumplatinchlorid giebt es auch ein Rubidiumplatinchlorid, welches noch schwerer löslich ist und ein Caesiumplatinchlorid, welches am wenigsten von den dreien löslich erscheint.

Setzt man daher eine wässerige Lösung von K_2PtCl_6 zu einer Chlorrubidiumlösung, so entsteht ein Niederschlag von Rb_2PtCl_6.

In der Regel verfährt man in der Praxis, um das Gemenge vou Salzen zu trennen, so, dass man zu der Lösung der drei Chloride ein wenig $PtCl_4$ setzt, dann fällt vorzugsweise Cs_2PtCl_6 und Rb_2PtCl_6 nieder, jedoch auch etwas K_2PtCl_6.

Man erwärmt dann längere Zeit, dadurch erfolgt allmähliche Umsetzung der noch löslichen $CsCl + RbCl$ mit dem gelösten K_2PtCl_6. Man erhält somit einen Niederschlag der drei Salze, der arm an Kali ist. Um das letztere ganz zu entfernen, wird der Niederschlag mit reinem Wasser ausgekocht, wobei sich hauptsächlich das Kalisalz löst. Man kocht nun so oft mit Wasser, bis der Niederschlag im Spectroskop die Kalilinie nicht mehr zeigt.

Dann wird der Niederschlag durch Wasserstoffgas bei ganz schwacher Rothgluth reducirt. Es bildet sich Chlorcaesium und Chlorrubidium, die sich im Wasser lösen und mit Schwefelsäure abgedampft werden. Das erhaltene Sulfatgemenge wird in kohlensaure Salze übergeführt, indem man dasselbe mit Barythydrat behandelt, die Lösung abfiltrirt und mit kohlensaurem Ammon eindampft. Den entstandenen kohlensauren Baryt entfernt man durch Filtration und dampft die reinen Carbonate zur Trockniss ein; das trockene Salz wird mit Alkohol ausgekocht, er löst das Caesium auf und das Rubidium bleibt zurück. Man wiederholt das Auskochen, bis die blauen Caesiumlinien nicht mehr sichtbar sind. Das Rubidiumsalz lässt sich in dieser Weise rein gewinnen, nicht aber das Caesiumsalz, welches immer etwas Rb-haltig bleibt.

Um reines Caesiumsalz zu gewinnen, nimmt man von der Lösung der Hydratgemenge beider Oxyde $^1/_5$, verwandelt sie

mit kohlensaurem Ammon in Carbonate und giebt dieses zu den Hydraten, dampft ein und behandelt jetzt mit Alkohol. Dieser löst das Caesium als Hydrat und dieses kann man fast rein erhalten durch wiederholtes Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit wenig Alkohol.*)

Ausser in den Mutterlaugen von Dürckheim finden sich beide Salze auch noch in vielen andern Mineralwassern. Das Rubidium überwiegt fast überall, das Caesium ist seltener, ausgenommen im Nauheimer Wasser, wo Caesium überwiegt. Am reichsten daran ist nach Grandeau das Wasser von Bourbonnes les Bains, welches 0,032 Chlorcaesium und 0,019 Chlorrubidium per Liter enthält.

Unter den Mineralien weist namentlich Lithionglimmer stets einen Rb- und Cs-gehalt auf, der bis $^1/_2$ Procent geht, sogar nach Bunsen bis 1 $^0/_0$. Ferner hat man Rubidium gefunden im Feldspath von Karlsbad, im Petallit von Utö und im finnländischen Tryphillin, im Carnallit ($KMgCl_3 + H_2O$). Das Rubidium scheint aber noch viel allgemeiner vorzukommen; denn nicht nur in verschiedenen Pottaschen, sondern auch in der Asche von Eichenholz, Tabak, Kaffee, Thee ist es nachgewiesen worden. Danach ist es zweifellos, dass es im Boden enthalten sein muss, aus dem die Pflanzen ihre Nahrung entnehmen. Am reichsten an Rubidium ist die Rübenpottasche, diese enthält bis 2 Gramm RbCl per Kilo. Merkwürdig ist es, dass in den Pflanzen bisher nur (neben Kali) Rubidium nachgewiesen worden ist, während die genannten Mineralwasser beide Salze enthalten. Man darf daraus schliessen, dass nicht Cs, wohl aber Rb für das Leben vieler Pflanzen nothwendig ist, dass aber beide Salze die Heilkraft vieler Quellen bedingen.

Caesium findet sich aber auch als Hauptbestandtheil eines

---

*) Bunsen wandte noch eine andere Methode zur Trennung beider Salze an. Man bestimmt das Gewicht des Chlorids, ferner den Chlorgehalt, berechnet danach die Menge beider Salze, verwandelt sie dann in Carbonate und setzt zu diesen etwas mehr Weinsäure als zur Bildung von zweifach weinsauren Rb und einfach weinsauren Cs nöthig ist, verdampft zur Trockne und thut das Salzgemisch in einen Trichter. Das weinsaure Cs zerfliesst an feuchter Luft und tropft ab. Das Rb bleibt zurück und wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Minerals der Insel Elba, Pollux genannt. Plattner un suchte dieses und fand darin Kali, Natron, Wasser, Ei Thonerde und Kieselsäure, seine Analyse kam aber trotz a Sorgfalt nicht auf 100 heraus.

Jetzt ist dieser Umstand durch Pisani erklärt. Plattner als Kalium-Platinchlorid gewogen hat, ist in That Caesiumplatinchlorid gewesen und da Cs ein höh Atomgewicht hat als K (K hat das Verbindungsgewicht Cs das Verbindungsgewicht 133), so musste Plattner's R nung zu wenig Substanz ergeben. Berechnet man die Pl ner'schen Zahlen mit Zugrundelegung des Atomgewichts Cs, so stimmt seine Analyse vollkommen.

Die Verbindungen beider Metalle haben die allergrö Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kaliumverbindungen. werden nicht allein durch $Pt\,Cl_4$, sondern auch durch Kie flusssäure, Weinsäure gefällt. $\left.\begin{matrix}Rb\\H\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}Cs\\H\end{matrix}\right\}O$ entspreche ihren ätzenden Eigenschaften und sonstigen Verhalten völlig $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$. $Rb\,Cl$ und $Cs\,Cl$ krystallisiren wie $K\,Cl$ in Würfeln

$Rb_2\,SO_4$ und $Cs_2\,SO_4$ bilden wie $K_2\,SO_4$ mit Thone sulfat einen Alaun*), mit überschüssiger Schwefelsäure zwei schwefelsaure Salze. Kurz die Analogien gehen durch Verbindungen und es bedurfte eben der erstaunlichen B achtungsgabe, der Gewissenhaftigkeit und dem unermüdlic

*) Nach Setterberg und Redtenbacher kann man Caes von Rubidium dadurch trennen, dass die verschiedenen Alaun gesättigten Lösungen des leichter löslichen Kali-Alauns vollstä unlöslich sind. Es wird also stets der leichter lösliche A zuerst entfernt, und zwar in warmen oder kalten, doch stets sättigten Lösungen. Die beiden Alaune krystallisiren im reguli Systeme (Octaëder mit Dodekaëder- und Würfelflächen). Sie l sich in folgenden Mengen in 100 Th. Wasser:

Temperatur	Rub.-Alaun	Caes.-Alaun
0	0,71	0,19
+ 10	1,09	0,29
17	1,42	0,38
25	1,85	0,49
35	2,67	0,69
50	4,98	1,235
65	9,63	2,38
80	21,60	5,29

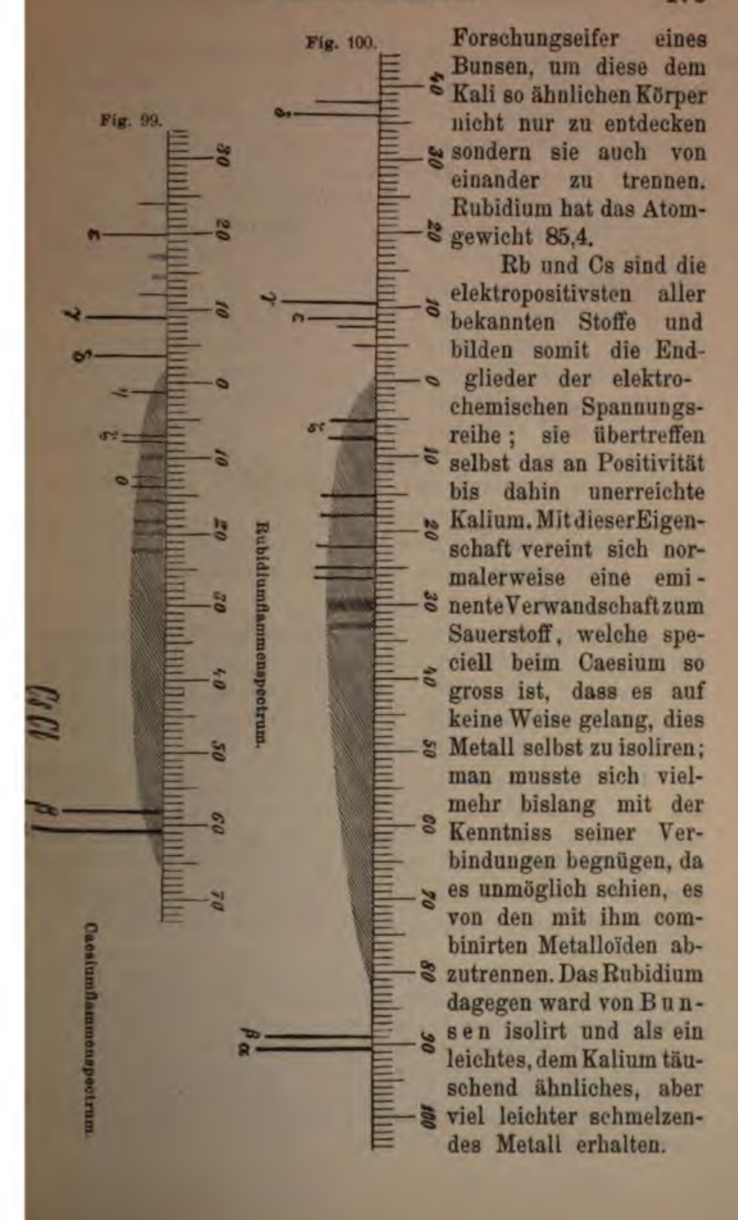


Fig. 99. Caesiumflammenspectrum.

Fig. 100. Rubidiumflammenspectrum.

Forschungseifer eines Bunsen, um diese dem Kali so ähnlichen Körper nicht nur zu entdecken sondern sie auch von einander zu trennen. Rubidium hat das Atomgewicht 85,4.

Rb und Cs sind die elektropositivsten aller bekannten Stoffe und bilden somit die Endglieder der elektrochemischen Spannungsreihe; sie übertreffen selbst das an Positivität bis dahin unerreichte Kalium. Mit dieser Eigenschaft vereint sich normalerweise eine eminente Verwandschaft zum Sauerstoff, welche speciell beim Caesium so gross ist, dass es auf keine Weise gelang, dies Metall selbst zu isoliren; man musste sich vielmehr bislang mit der Kenntniss seiner Verbindungen begnügen, da es unmöglich schien, es von den mit ihm combinirten Metalloïden abzutrennen. Das Rubidium dagegen ward von Bunsen isolirt und als ein leichtes, dem Kalium täuschend ähnliches, aber viel leichter schmelzendes Metall erhalten.

Neuerdings ist Herrn Carl Setterberg das vielgesuchte Problem der Isolirung des Caesiums gelungen. Der Weg besteht in der Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Cyancaesium und Cyanbarium.*) So gewann Herr Setterberg, dem enorme Mengen jener kostbaren Stoffe zur Verfügung standen (er bereitete mittelst eines von ihm gefundenen Verfahrens nicht weniger als 40 kg Rubidium- und 10 kg Caesiumalaun), das Caesium als ein den übrigen Alkalimetallen ganz ähnliches Metall; es ist silberweiss, sehr weich und dehnbar. Sein Schmelzpunkt liegt bei 26,5° C., sein spec. Gewicht ist 1,88. An der Luft entzündet es sich von selbst, auf Wasser geworfen verbrennt es unter Feuererscheinung, gerade wie Natrium, Kalium und Rubidium. Herr Setterberg hat bei diesen Versuchen von neuem constatirt, dass es — entsprechend der Verwandtschaft des Metalls zum Sauerstoff und der Flüchtigkeit seiner Salze — ganz unmöglich ist, dasselbe nach dem für die Gewinnung des Rubidiums und Kaliums üblichen Verfahren, durch Glühen seines kohlensauren Salzes mit Kohle zu gewinnen. (Annalen der Chemie Bd. 211, S. 100.)

Ein untrügliches Unterscheidungsmittel der Verbindungen von Cs und Rb gewährt allein die Spectralanalyse und Bunsen und Kirchhoff legten durch die Entdeckung von Cs und Rb das sprechendste Zeugniss von der Feinheit und Sicherheit dieser neuen Untersuchungsmethode ab.

Die Cs- und Rb-Spectren zeigen eine gewisse Analogie mit dem Kalispectrum, indem bei allen dreien zunächst ein continuirliches Spectrum vorhanden ist, bei Kalium am stärksten, bei Caesium am schwächsten. Ebenso treten, wie Bunsen sagt, die charakteristischen Linien bei beiden am rothen und blauen Ende auf. (Siehe Fig. 99, 100 und die Tafel Fig. 91.)

*) Die Reduction des metallischen Caesiums, welches bis jetzt noch nicht dargestellt war, gelang weder durch Glühen mit Kohle (Glühen der weinsauren Salze mit einem entsprechenden Zuckerzusatze, um den berechneten Kohlegehalt zu erreichen), noch beim Zersetzen des geschmolzenen Cyanids für sich allein durch den galvanischen Strom. Im letzten Falle bewirkte die hohe Temperatur eine sofortige Oxydation des gebildeten Metalles, welches ungemein leicht flüchtig ist.

Die Aehnlichkeit der Spectra von Kalium, Caesium und Rubidium zeigt sich aber auch darin, dass die charakteristischen Linien im Flammenspectrum bei allen drei Körpern doppelte sind.

Bei Caesium fehlt die rothe Linie. Dieselbe ist jedoch nach Verfassers Meinung zweifellos vorhanden, sie liegt nur im Ultraroth, für welches unsere Augen keine Empfindlichkeit besitzen. Charakteristisch bleiben für Rubidium die beiden Linien Rb α und β Fig. 100, die von ausserordentlicher Intensität sind (Unterschied von der schwächeren violetten Ka-Linie), ferner die schwächeren dunkelrothen Rb α und β, merkwürdig dadurch, dass sie noch weiter nach Ultraroth liegen als Kaα. Nach ihnen hat das Rubidium seinen Namen (Rubidus dunkelroth). Die übrigen Linien erscheinen erst, wenn die Temperatur eine hohe ist.

Das Caesiumspectrum Fig. 99 enthält als charakteristische Linien zwei blaue Cs α und Cs β, von denen das Metall seinen Namen hat (Caesius himmelblau), die sich durch Intensität und Schärfe auszeichnen. Nächst ihnen ist nur noch die weniger charakteristische Linie Cs γ in Orange zu erwähnen. Die gelben und grünen Linien kommen erst bei sehr hoher Temperatur und bei sehr reiner Substanz zum Vorschein.

Von den Caesium- und Rubidiumsalzen geben die flüchtigsten die Spectren am besten; das sind Chlor-, salpetersaures, chlorsaures Caesium und Rubidium, dann das schwefelsaure Salz, endlich das phosphorsaure und kieselsaure.

Die Caesiumreaction ist etwas empfindlicher als die Rubidium-Reaction.

Im reinen Zustande lassen sich noch 0,0002 Milligramm eines Chlorrubidium und 0,00005 reines Chlorcaesium, in nem Tropfen Wasser gelöst, durch die Linien α und β utlich erkennen. Ist aber die Substanz nicht rein, so nimmt e Empfindlichkeit ganz bedeutend ab.

0,003 Milligramm Cs Cl lassen sich noch in einem Wasseropfen nachweisen, wenn sich daneben drei- bis vierhundertal so viel K Cl oder Na Cl befindet; ebensoviel Rb Cl vertrugen er nur die Gegenwart von der hundertfachen Menge Kalid Natronsalz. Bei kieselsauren Salzen ist die Entdeckung enfalls noch schwieriger.

§ 112. Thallium.

Es war erklärlich, dass man sofort nach der Entdeckung von den neuen Elementen Cs und Rb mit Gier die Spectralanalyse ergriff in der zuversichtlichen Hoffnung, noch andere bisher unbekannte Elemente zu finden; diese Bemühungen wurden freilich nur theilweise von Erfolg gekrönt. Zunächst wurden noch zwei bisher unbekannte Metalle entdeckt, das erste von Crookes, es ist das Thallium, eines der merkwürdigsten Metalle, die überhaupt existiren; das zweite von Reich und Richter in Freiberg, es ist das Indium.

Crookes entdeckte das Thallium 1861 in dem selenhaltigen Schlamme der Schwefelsäurefabrik von Tilkerode im Harz. Diese arbeitet mit Schwefelkiesen, in welchen ursprünglich der merkwürdige Körper enthalten ist. Diese Kiese werden verbrannt und hierbei verflüchtigt sich das Thallium mit der schwefligen Säure und dem Selen.

Ausserdem findet es sich auch in manchen Zinkblenden*), Kupferkiesen, nach Schröder auch im Lepidolith und Glimmer von Zinnwald (0,006 %), ferner als Chlorthallium im Nauheimer Badesalz, sowie in der Dürrenberger Mutterlauge. Sehr reich an Thallium ist die Zinkvitriollauge von Goslar, die aus Rammelsberger Erzen stammt. Das Thallium ist demnach sehr verbreitet, wenn auch nur in geringer Menge. Als thalliumreiche aber seltene Mineralien sind zu nennen: Crookesit bestehend aus Selen, Kupfer, Thallium und Silber mit 18,5 % Thallium.

Das beste Material zur Herstellung des Thalliums ist der Flugstaub oder Bleikammerschlamm solcher Schwefelsäurefabriken, die mit thalliumhaltigen Erzen arbeiten. Böttger fand in einem solchen von Theux 0,5—0,75 Thallium, Carstanjen in dem Flugstaub der Kiese von Meggen (Siegen) 3,5 %. Ausser diesem Material lohnt auch noch die Verarbeitung der Zinkvitriollauge von Goslar, die 0,05 % Chlorthallium enthält.

In dem Bleikammerschlamm erscheint das Tl als Oxydul,

*) Kobell wies es nach in der Blende von Gerolseck und Herbestahl durch blosses Einführen der Kiese auf Platindraht in die Flamme.

theilweise auch als Oxydsalz; ausserdem finden sich darin Schwefel, Selen, arsenige Säure, Antimon, Quecksilber und dessen Salze, schwefelsaure Eisensalze und Kupfersalze, wohl auch Zink- und Cadmiumsalze, Kalk und freie Schwefelsäure. In dem Flugstaube fehlt die freie Schwefelsäure. Um das Thallium zu gewinnen, siedet man den Schlamm mit dem 4fachen bis 6fachen Gewicht Wasser, neutralisirt die freie Säure mit Bleiglätte, dekantirt und setzt zu dem Gelösten nach dem Erkalten Salzsäure. Hierbei scheidet sich Tl als schwerlösliches Tl Cl ab, verunreinigt durch Chlorblei. Das unreine Tl Cl wird durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in lösliches Sulfat übergeführt, der Säureüberschuss durch Hitze verjagt, das Ganze in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff der Rest fremder Metalle niedergeschlagen und die reine Lösung zur Krystallisation eingedampft.

So erhält man Thalliumsulfat in schönen Krystallen und durch Behandeln der Lösung desselben mit reinem Zink das metallische Thallium.

Carstanjen neutralisirt die erste Abkochung des Schlammes nicht, sondern fällt sie mit H Cl, verwandelt das unreine Chlorid in Sulfat wie oben und fällt dieses nochmals mit H Cl, dieses Chlorid wiederum in Sulfat übergeführt, liefert reines Tl-Salz.

Die Zinkvitriollauge von Goslar enthält schwefelsaures Zink, Mangan, ferner kleine Mengen von schwefelsaurem Kali, Natron, Cadmium, Eisen, Kupfer etc. und Chlorthallium.

Bunsen fällt aus dieser Lauge das Thallium neben Kupfer und Cadmium durch Zinkbleche und erhält so aus einem Cubikmeter Lauge innerhalb einiger Tage 6,4 Kilo unreines Cadmium, bestehend aus 4,2 Cadmium, 1,6 Kupfer und 0,6 Thallium. Man wäscht den schwammigen metallischen Niederschlag mit Wasser, setzt später etwas Schwefelsäure hinzu und bekommt so Thallium- und Cadmiumsulfat, aus dem man das Thallium mit Salzsäure fällen kann.

Das metallische Thallium ist im höchsten Grade ähnlich dem Blei, ist weich, abfärbend, dehnbar wie dieses, von noch höherem spec. Gewicht (11,85) und hohem Atomgewicht (204). Charakterisirt es sich dadurch als Schwermetall par excellence, so spielt es in seinen Verbindungen mehrfach die Rolle eines

Leichtmetalls. Es läuft an der Luft rasch an, die so gebildete Oxydschicht löst sich leicht in Wasser. Man bewahrt das Metall am besten unter destillirtem Wasser auf; es löst sich in verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure unter Wasserstoffentwicklung. Seine Hydroxydlösung wirkt ätzend wie Kali und zieht CO_2 aus der Luft an. Das schwefelsaure, salpetersaure, überchlorsaure, phosphorsaure Thallium, die Magnesiadoppelsulfate des Thalliums sind den entsprechenden Kaliverbindungen isomorph. Es giebt sogar einen Thalliumalaun.

Ganz abweichend davon ist das Verhalten der Thalliumsalze gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, welche sie als schwarzes Pulver fällen wie ein Schwermetall [ersterer nur in neutralen Lösungen], ferner die Schwerlöslichkeit des weissen Chlorids und gelben Jodids (das Bromid ist leicht löslich), endlich die Fällbarkeit durch Zink. So vereinigt sonderbarer Weise dieses Metall den Charakter eines Leicht- und eines Schwermetalls, Dumas nennt es das Schnabelthier unter den Metallen.

Das Thallium bildet zwei Reihen von Verbindungen entsprechend den Oxyden Tl_2O und Tl_2O_3, in letzterem bilden zwei Atome Tl einen sechswerthigen Atomcomplex. Das Thalliumoxydhydrat ist braun, unlöslich in Wasser, in mässig verdünnten Säuren löslich, es verliert sehr leicht Sauerstoff und verwandelt sich in Oxydul. Die Thalliumoxydsalze entstehen durch Behandlung der Oxydulsalze mit Oxydationsmitteln, z. B. Ozon oder Königswasser.

Thalliumoxydulsalzpapiere färben sich in Ozonhaltiger Luft braun unter Bildung von Tl_2O_3 und werden zur Erkennung des Ozons benutzt.

Die Thalliumoxydverbindungen erinnern durch ihre Eigenschaften etwas an die Eisenoxydverbindungen.

Nach Carstanjen existirt ausserdem noch eine Thalliumsäure (Journ. f. prakt. Chem. 101. S. 55).

Glas und Porzellan werden durch schmelzendes Tl_2O leicht angegriffen. In Glasmasse eingetragen liefert Tl_2O ein Glas von sehr hohem Brechungsindex, aber geringer Haltbarkeit.

Das Schwefelthallium wird leicht in verdünnter Säure gelöst und vereinigt sich mit negativen Schwefelverbindungen zu Sulfosalzen. Die Tl-Salze sind giftig. In die Flamme

gebracht liefern die Tl-Verbindungen eine höchst charakteristische grüne Linie, die nach dem Einbringen der Probe in Folge der grossen Flüchtigkeit der Tl-Verbindungen bald verschwindet. Grosse Massen fremder Salze, namentlich Kochsalz, stören die Empfindlichkeit der Reaction und ist es nöthig, sofort nach dem Einbringen der Probe in die Flamme zu beobachten.

Das Flammenspectrum ist ein höchst einfaches, es besteht aus einer intensiven grünen Linie, die nahe bei der Linie E des Sonnenspectrums liegt und bei geringer Dispersion mit Baδ zusammenfällt (s. Fig. 91). Eine Verwechslung mit Baδ ist wegen des total verschiedenen Ansehens von Tlα und Baδ nicht zu befürchten. Die Wellenlänge der grünen Linie ist 534,9. Lecoq beobachtete ausser dieser noch eine andere schwache neblige Linie, deren Wellenlänge 568,0 ist. Im Funkenspectrum des Tl treten noch 5 andere Linien auf, nach Huggins 14. Der Name Thallium kommt her von seiner Flammenfärbung θαλλός (thallus) ein grüner Zweig.

Aus Nauheimer Mutterlauge krystallisirt nach Böttger (Journ. prakt. Ch. 91. 126) ein Salz von der Zusammensetzung des Carnallits heraus: $KCl + MgCl_2$, das Caesium, Rubidium und Thallium enthält.

Hammerbacher fand dieselben im natürl. Carnallit (Liebig Annalen 176. 83) nach dem im folgenden Abschnitt beschriebenen Verfahren.

§ 113. Untersuchung auf Caesium, Rubidium und Thallium in Gemengen. Kommen alle sechs Alkalimetalle gemeinschaftlich vor, so wird die Erkennung des Lithiums, Kaliums und Natriums, durch die Gegenwart der übrigen so wenig beeinträchtigt, dass man noch Quantitäten davon erkennen kann, die sich sonst jeder Wahrnehmung entziehen würden. Nicht mit gleicher Leichtigkeit kann man die übrigen drei Elemente, wenn sie, wie fast immer in der Natur mit jenen gemengt vorkommen, in ihren letzten Spuren erkennen, weil bei Kalium und Natrium continuirliche Spectren auftreten, welche die Sichtbarkeit anderer Linien erheblich beeinträchtigen. Um diese continuirlichen Spectren so weit zu beseitigen, dass sich die letzten, auf keinem anderen Wege nach wahrnehmbaren Spuren von Kalium, Rubidium und Caesium neben-

einander noch zweifellos erkennen lassen, verfährt man auf folgende Weise: Man fällt die Chloride gemeinschaftlich durch Platinchlorid als Chlorplatindoppelsalze; die Fällung muss kalt in concentrirter Lösung vorgenommen werden, damit sich die Doppelchloride möglichst wenig krystallinisch und in einem Zustande höchst feiner Vertheilung ausscheiden. Der Niederschlag wird in einem Platinschälchen an 20 bis 30 mal mit sehr wenig Wasser, das man jedesmal durch einfaches Abgiessen von dem Niederschlage entfernt, ausgekocht und nach jeder fünf- bis sechsten Auskochung eine Probe davon genommen und vor dem Spectralapparat geprüft. Man wischt zu diesem Zweck einige Milligramm des Niederschlags auf ein kleines Stückchen befeuchtetes Filtrirpapier, umwickelt die mit dem Papier umhüllte Probe mit einem haarfeinen Platindraht und verflüchtigt sie, nach vorgängiger Verkohlung des Papiers in der höchsten Oxydationsflamme der nichtleuchtenden Lampe. in dem Schmelzraum der vor dem Spalt des Spectroskops eingestellten Flamme. Nach den ersten Auskochungen zeigt sich gewöhnlich nur die Kaliumlinie neben den Linien des Natriums und Lithiums; nach weiter fortgesetzter Auskochung erscheinen allmählich immer deutlicher und vollständiger hervortretende Linien des Caesiums und Rubidiums. Verschwindend kleine Spuren von Thallium, wie sie in manchen Soolwassern auftreten, beginnen erst gegen Ende der Auskochungen sich vorübergehend zu zeigen. (Bunsen.)

Abschnitt V.

Die Spectra der Alkalien und alkalischen Erden in andern Wärmequellen als der Bunsenflamme.

Capitel I.

Spectra des elektrischen Funkens.

§ 114. **Ueber die Natur und die Verwendung des elektrischen Funkens** ist in § 52 p. 89 u. s. f. eingehend die Rede gewesen. Solcher Funke ist im Stande, Elektrolyse von gelösten Salzen an den Polen zu veranlassen, und diese in statu nascendi glühend zu verflüchtigen. Der Inductionsfunkenstrom erscheint nun je nach dem Polabstand verschieden. Bei langem Polabstand als heller Knatterfunke mit dem Spectrum Tafel I No. 3, bei engem Polabstand als continuirlich schwachleuchtende Entladung. Hier zeigen sich eigenthümliche Bandenspectren an den Polen (Tafel I Fig. 1. 2) und zwar am hellsten an dem mit einem hellen bläulichen Büschel umgebenen negativen Pol. Es ist nothwendig, diese Elektrodenspectra zu kennen, um sie von den zu beobachtenden Metallspectren zu unterscheiden. Man kann dieselbe leicht beobachten, wenn man in der Vorrichtung S. 96 § 56 a Funken von Draht zu Draht senkrecht überschlagen lässt und die Drähte hinreichend nähert.

§ 115. **Elektrodenspectra.** Bei continuirlicher Entladung erscheint der negative Pol blau und liefert ein Spectrum, das mit dem später zu besprechenden Bandenspectrum

des Stickstoffs*) identisch ist. Dieses Spectrum ist am positiven Pol etwas anders als am negativen. Man erhält es ebenso gut mit Palladium, als mit Silber- und Platinelektroden. Schaltet man eine Leidener Flasche ein, so erscheint statt des Bandenspectrums stets das Linienspectrum, ebenso wenn man die Luft zwischen den Elektroden anbläst.

Wird der Funke sehr kurz, so bleibt das Spectrum des negativen Pols unverändert, das des positiven erblasst. Bei hinlänglich starker Annäherung zeigt sich ein blauer Schein und dann erscheint das Spectrum des negativen Pols an beiden Polen. Diese Erscheinungen treten um so auffallender auf, je schneller der Hammer des Unterbrechers (s. p. 90) geht. Der positive Pol erwärmt sich dabei stärker als der negative, während sonst gewöhnlich das Umgekehrte stattfindet. In wie weit das Luftspectrum stört, ist oben p. 95 näher ausgeführt. Die Zeichnungen Tafel I No. 1 u. 2 stellen die Spectren des positiven und negativen Pols bei kurzen Funken dar; No. 3 das gewöhnliche Luftspectrum.**)

Als charakteristische Linien der drei Spectren (siehe Tafel I) führt Lecoq die folgenden an:

Mittelfunke (Bandenspectrum)		Langer Funke (Linienspectrum)
Positiver Pol	Negativer Pol	
Die Reihe der Banden von θ 44 bis γ 90	α {83,67 / 84,50	α 34,03 β 06,67
darunter: α 77,45	β 51,00	γ 25,80
β 84,25	γ 54,75	
γ 90,80	δ 87,58	

*) Dasselbe erhält man sonst nur in dem verdünnten Stickstoff der Geisler'schen Röhren. Bei dem Funkeninductor des Verfassers bemerkt man das Bandenspectrum bei Abständen der beiden Pole von $^1/_2$ Centimeter. Bei 1 Centimeter Abstand erscheint das Linienspectrum.

**) In Bezug auf die Tafeln I und II sei nochmals bemerkt, dass dieselben die in Natur hellen Linien dunkel darstellen. Ihre Intensität ist durch die mehr oder weniger tiefe Schwärze und durch die Dicke angedeutet. Die von Lecoq gegebenen Zahlen gelten für die Mitten der Linien.

in zweiter Linie:	in zweiter Linie:
Das System der Banden, welche, auf beiden Seiten, unscharf sich von Roth nach Grün erstrecken	ε 90,80
	ζ 77,45
	η 65,90
	θ 34,00
	ι 23,72
	$\varkappa$ 27,10
	31,00

§ 116. **Spectrum eines sehr kurzen Funkens zwischen Platin mit H Cl.** Wenn ein Funke aus Salzsäure auf Platina überspringt, so erhält man dieselben Lichterscheinungen am positiven wie negativen Pol, welche oben beschrieben sind, nur tritt noch die rothe Wasserstofflinie —16,3 hinzu, die auch schwach im Mittelfunken am negativen Pol erkennbar ist. Aehnlich verhält sich SO_4H_2 und NO_3H. Wenn man aber den positiven Draht der HCl stark nähert, so ändert sich die blaue und Rosafarbe des Funkens in grünblau, das Spectrum des negativen Pols, welches allein übrig bleibt, erscheint sehr schwach, dagegen treten neue Linien und Banden auf, von denen die meisten dem Chlor angehören. Man muss den äussern Platindraht dick nehmen, ihn zum negativen Pol machen und die Annäherung zwischen den beiden Polen ausführen, während der Strom circulirt. Die wichtigsten Linien sind:

Cl α	24,00
Cl γ	16,80
Cl δ	29,18
	30,30

Mit diesem Spectrum wird man in der Praxis weniger zu thun haben als mit den beiden ersten, welche, weil sie zum Theil störend bei Metalluntersuchungen auftreten, zu beachten sind.

§ 117. **Untersuchung der Salze mittelst Funken im geschmolzenen Zustande.** Die Alkalisalze geben die Funkenspectra am besten, wenn man die Funken durch die schmelzenden Salze hindurchschlagen lässt. Man schmilzt sie am besten auf einem Platinring auf, wie bei Löthrohrversuchen, sie geben dann mit einem kurzen Funken ein viel reicheres Spectrum als Lösungen. Doch empfiehlt Lecoq diese Methode nicht für alle Fälle, um die Erscheinungen nicht zu sehr zu compliciren.

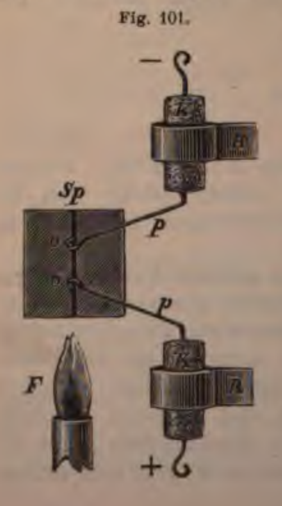
Das Funkenspectrum geschmolzener Salze erscheint besser, wenn die Substanz mehr teigig, als wenn sie ganz flüssig ist. Man kann es am besten beobachten, wenn man mit einer Glasbläserlampe die Perle geschmolzen erhält. Den positiven Draht placirt man am besten unterhalb der Perle.*)

Zuweilen stört das Luftbandenspectrum des negativen Pols bei Untersuchungen geschmolzener Salze, man vermeidet es, wenn man den Salzpol positiv macht und beide Drähte mit Salz bedeckt. Man bemerkt bei solchen Spectren stets die rothe Wasserstofflinie; sie stammt aus der Flamme.

§ 118. Aenderung der Spectra mit der Temperatur des Metalldampfes. Bereits in § 69 haben wir darauf hingewiesen, dass die Spectra eines Stoffes nicht constant sind, sondern sich mit der Temperatur ändern. Untersucht man deshalb Stoffe statt mit der Flamme mit dem heissen elektrischen Funken nach dem in § 56ᵃ beschriebene Modus, so erhält man unter Umständen ganz andere Spectra. Je höher die Temperatur des Funkens (z. B. durch Einschalten der Leidener Flasche durch Anwendung des elektrischen

*) Die Art und Weise, wie man Funkenbeobachtungen anstellt, ist § 56a beschrieben. Man wird in den meisten Fällen mit Lösungen in Glashütchen operiren können. Nur bei Alkalien empfiehlt es sich, die Funken durch ein Platin-Oehr schlagen zu lassen, in welchem man Kaliumsulfat schmelzend erhält. Am besten führt man den Versuch mit beifolgend abgebildetem Arrangement aus. Man führt 2 nach Figur 101 gebogene Platindrähte p p durch Korke K K, die in der Klemme des Universalhalters (a. a. O.) festgehalten werden, so dass die Oehre der Drähte o o ½ Centimeter von einander abstehen. In dem Oehr des oberen Drahts, der mit dem negativen Pol des Inductors (s. § 56a) in Verbindung gesetzt wird, schmilzt man die Probe ein und hält sie durch eine kleine Flamme F halbflüssig. Den unteren Draht bringt man dem Spalt Sp des Spectralapparats etwas näher als den oberen.

Fig. 101.

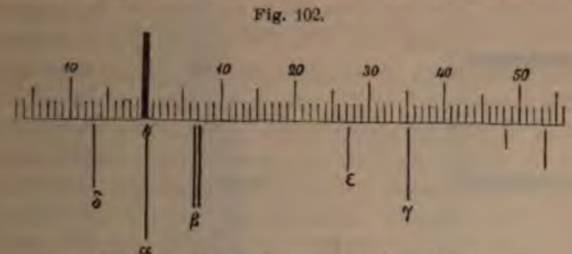


Flammenbogens) steigt, desto mehr ändert sich das Ansehen des Spectrums, so dass man das ursprüngliche Flammenspectrum gar nicht mehr wiedererkennt.*)

§ **118a. Funkenspectra der Alkalien.** Auffallend sind in dieser Hinsicht die Spectra der Alkalien. So zeigt Fig. 102 das Spectrum des Natriumsulfats in der Flamme und im Inductionsfunken ohne Leidener Flasche.

Lecoq hebt bei geschmolzenem Natriumsulfat ausser

Fig. 102.



Flammen- und Funkenspectrum des Natrons.

der auf 0 liegenden bekannten gelben Linie Na α (λ 589,2) noch hervor: β bei 6,3 (λ 568,7), γ bei 35,5 (λ 498,2), δ bei —7,15 (λ 615,6); ausserdem verzeichnet er noch 4 Linien. Complicirter und noch abweichender vom Flammenspectrum gestaltet sich das Funkenspectrum des geschmolzenen Kaliumsulfats.**) Hier werden Nebenlinien, die in der Flamme kaum erkennbar sind, zu Hauptlinien und Hauptflammenlinien, z. B. die rothe bei —34, erscheinen schwach und unbedeutend. Fig. 103 u. 104 zeigen Flammen- und Funkenspectrum des Kaliums nebeneinander.

Im letzteren ist nicht Kα die hellste Linie, sondern eine andere vierfache bei + 2 liegende (λ 583,1; 581,2; 580,1; 578,3), dieser folgt eine Tripellinie bei + 18,9 (λ 535,5; 533,6; 531,9), eine doppelte bei —23 (λ 694,6; 691,3) und dann erst reiht sich der Intentät nach die doppelte Kα-Linie bei —34 an.

*) Aus diesen Grunde lassen sich die dem Chemiker so wichtigen Flammenspectren der Alkalien und alkalischen Erden nicht mit Hülfe objectiver Darstellung durch das Bogenlicht zeigen.

**) Man achte bei der Beobachtung auf das Erscheinen der blauen Luftbanden, welche dem positiven und negativen Pol angehören (s. Tafel I und II).

Fig. 103.

Funkenspectrum des Kaliumsulfats.

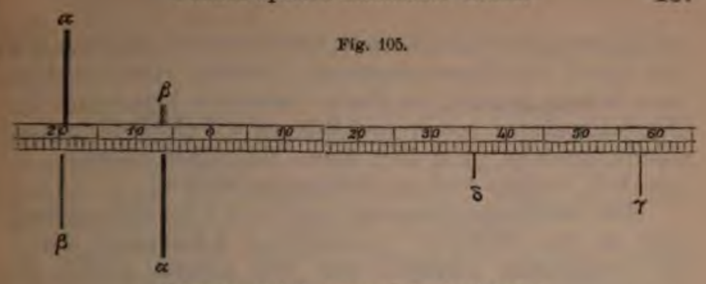
Fig. 104.

Kaliflammenspectrum.

K_2CO_3 und KHO und KFl geben dieselben Linien, nur mit wechselnden Intensitäten. Die Haloidsalze des Kaliums aber geben im Funken die Linien 34,05 43,67 57,6 64,9 74 80,85 84,9 und 92 nur matt oder gar nicht. Dagegen ist die violette Linie gut sichtbar. [In Lösungen von NaCl erzeugt der Funke ebenfalls die Hauptlinie Na α sehr brillant, dagegen schwächer $+ 6^1/_4$ und $+$ 35,10.] In Lösungen von KaCl giebt der Funke ein schwächeres Spectrum als die Kaliperle in der Flamme.

Lithium giebt im Inductionsfunken neben den bekannten Li-

Fig. 105.



Flammen- und Funkenspectrum des Lithions.

thiumlinien α und β (s. Fig. 105) noch eine glänzende blaue Linie γ (λ 460,4), die fast genau mit Sr δ zusammenfällt und nur bei starker Dispersion etwas weiter abgelenkt erscheint, als diese; ausserdem erkennt man noch eine grüne δ bei 35,75 (λ 497). Das merkwürdige aber ist, dass Li α im Funken schwächer ist als in der Flamme, dagegen Li β bei Anwendung starker Funken zur ersten Linie wird. Bei geschmolzenen Li_2CO_3 zeigt sich noch eine Linie bei 97,8, λ 413.

§ 118b. **Funkenspectra alkalischer Erden.** Bei Strontian treten zu den bekannten Banden durch Erhöhung der Temperatur neue hinzu. Es ist möglich, dass diese neuen Linien in niederer Temperatur auch vorhanden, aber zu lichtschwach sind, um einen Eindruck auf unser Auge zu machen.*) Es ist ähnlich wie in der Musik, wo durch stärkeres Anschlagen die harmonischen Obertöne hervortreten, die man bei schwachen Tönen nicht hört. Daneben gehen aber noch andere Veränderungen vor, indem manche bei niederer Temperatur sichtbare Linien bei sehr hoher Temperatur verschwinden.

Kalk verhält sich im Inductionsfunken ähnlich Strontian. Die Hauptkalkbanden bleiben, daneben treten aber noch mehrere grüne, blaue und violette Linien hervor. Erst bei starken Funken (Anwendung der Leidener Flasche) verschwinden die Banden des Kalkflammenspectrums und machen Linien Platz, deren Lage merklich anders ist.

Baryt zeigt ein Funkenspectrum, das je nach der Art

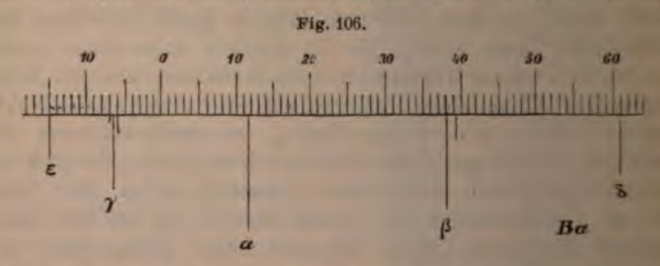
*) E. Vogel jun. erhielt durch Photographiren des Strontianspectrums in der That noch eine zweite blaue Linie.

des angewendeten Salzes äusserst verschieden ist, in jedem Fall aber total vom Flammenspectrum abweicht. Die dort sichtbaren Banden kommen im Funken kaum zum Vorschein. Bei Chlorbariumlösung zeigen sich dagegen auffallend die grünen Chlorbariumlinien (s. § 100) neben zahlreichen anderen, die hier, weil weniger wichtig, übergangen werden.

Das auffallendste Spectrum, nur aus Linien bestehend, giebt in dem Platinöhr geschmolzener kohlensaurer Baryt. Zur Beobachtung arrangirt man den Apparat ähnlich wie in Fig. 101. Doch kann man die Flamme weglassen. Man erhält dann nach Verfasser folgendes Linienspectrum:*) Baα 11,5, Baβ 38, Baγ —6,5, Bδ 61, Baε —15. Merkwürdig ist, dass der Raum, wo im Flammenspectrum BaOα, β, γ erscheinen, bei $BaCO_3$-Funken völlig leer ist, ebenso die Stelle der $BaCl_2$- und $BaBr_2$-Linien (S. p. 156).

§ 118. Probe auf Chlor und Brom mittelst Baryumfunkenspectrum. Nach Lecoq treten die $BaCl_2$- und $BaBr_2$-Linien in einem $BaCO_3$-Funkenspectrum sofort hervor, wenn man einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit an der $BaCO_3$-

Fig. 106.



Probe bringt, diese, durch Wärme verdunstet, rasch zur leichten Rothgluth erhitzt und dann Funken nach Vorschrift p. 184 Anmerkung überschlagen lässt. Man sieht dann die $BaCl_2$- resp. $BaBr_2$-Linien (s. p. 156.) Lecoq sagt, dass in dieser Weise noch $^1/_{3000}$ Milligramm Cl und Br zu entdecken seien.

Verfasser gelang die Probe mit Cl besser als mit Ba. Trocknes Bariumnitrat ist zu dieser Probe nicht geeignet;

*) Der Apparat des Verfassers zeigte Kα bei 34,25, Li bei —19,25, Sr bei 57,5.

es gab am Draht mit Funken behandelt dem Verfasser zwar dieselben Linien wie $BaCO_3$, daneben aber störende Oxydbanden.

Bariumnitrat in Lösung gab im Funken dagegen die Oxydbanden nicht, wohl aber die Linien Fig. 106. Bei Zusatz von HCl erschienen sofort die $BaCl_2$-Linien, Zusatz von KBr_2 gab dagegen die BaBr-Linien nur mangelhaft. (Vielleicht besser bei Gegenwart von NO_3H?)

Lecoq schreibt folgendes Arrangement für seine Chlor- und Brom-Probe vor (Compt. r. 91 S. 902): Ein Platindraht von $^3/_4$ mm Durchmesser wird unten U-förmig umgebogen und bei 1 bis 2 Milligramm reines kohlensaures Baryt eingebracht, zum Trocknen und dann kurz bis Rothgluth erhitzt. Die theilweise Schmelzung der Masse ist vortheilhaft, damit sich der Draht gleichsam mit einem Baryt-Firniss überzieht. Nach dem Erkalten spannt man ihn senkrecht ein; darunter bringt man einen andern Platindraht von $^3/_4$ mm Durchmesser (ähnlich wie in Fig. 102) in einer Entfernung von 1 bis $1^1/_2$ mm an und zwar näher zum Spectroskop hin. Dann lässt man Funken überschlagen und erkennt an dem Erscheinen der $BaCl_2$- und $BaBr_2$-Linien die Gegenwart beider Körper.

§ 118c. **Allgemeines.** Die Unterschiede zwischen Funken- und Flammenspectrum können nicht auffallen. Wir haben es bei niederer Temperatur hauptsächlich mit Spectren der Verbindungen, bei hoher Temperatur aber mit den Spectren der Metalle oder deren Oxyde selbst zu thun.

Das Funkenspectrum ist jedoch keineswegs in allen Fällen linienreicher oder glänzender als das Flammenspectrum.

Lecoq de Boisbaudran sagt, dass die Temperatur die relative Intensität der stark brechbaren Strahlen steigere, die absolute Intensität der wenig brechbaren aber oft bis zum Verschwinden vermindere. Darauf beruhe die Verschiedenheit zwischen Funken- und Flammenspectren (Jahresb. f. Chem. 1871 p. 172). Hier sei noch auf Bunsen's Ausspuch, s. § 69, 70, hingewiesen.

Capitel II.

Explosionsspectra.

§ 119. Explosible Salzmischungen. Schon bei Besprechung des Kalispectrums S. 142 führten wir an, dass explosible Salze wie chlorsaures Kali beim Verpuffen die grünen in der Bunsenflamme schwer sichtbaren Kalilinien sehr deutlich zeigen. Nach Bombelon (pharmac. Zeit. XXXI No. 3) geben auch andere Salze in Mischung mit chlorsaurem Kali charakteristische Linienspectra. Bombelon empfiehlt folgenden „Normalspectralsatz“:

Kali chloric. puriss. pulv. . . . . . 2 Theile;
Sulf. pulverat., ausschliesslich mittelfein gestossener Stangenschwefel 1 Theil.

Dieser Normalsatz hält sich unbegrenzte Zeit.

Für den Versuch nimmt man 2 bis 3 grm Normalsatz auf ein Eisenblech, untermischt ein wenig von dem zu Prüfenden, zündet an und beobachtet mit dem Spectroskop Fig. 49, welches man auf die Fraunhofer-Linien eingestellt hatte, während der Brenndauer. Man liest im Spectrum die Metalle wie die Noten ab.*) Die Temperatur der Bunsenflamme schätzt man auf 2000° (s. p. 85), die Temperatur des Normalspectralsatzes ist höher, so dass gewisse Linien, die in der Bunsenflamme schwer sichtbar sind, hier deutlich sichtbar werden. So giebt der Normalsatz ausser der Linie K α auch die Linie auf —21, mit der Frauenhofer'schen Linie B zusammenfallend, als schmale glänzende Linie, so dass sich die Prüfung im Normalsatz der Wirkung des elektrischen Funken nähert, doch nicht in dem Maasse, dass die Hauptlinien unbedeutend würden. In der That giebt der Normalsatz einige Metallfunkenspectra genau wie der elektrische Funke; untermischt

*) Bombelon sagt: „Die Wirkung ist wundervoll, es giebt keine raschere, mühelosere Analyse wie diese.“

Ganz so bequem erscheint uns die an und für sich brauchbare Methode zwar nicht. Das Aufblitzen ist oft so kurz, dass man nicht Zeit hat, das ganze Spectrum zu übersehen. Man muss daher den Versuch mehrfach wiederholen. V.

an dem Normalsatz ein wenig Quecksilberchlorid, so erhält an das Funkenspectrum des Quecksilbers (s. Metallspectra).

Der Normalsatz für sich giebt das Kaliumspectrum und e unvermeidliche gelbe Natriumlinie auf D, will man daher f Kalium prüfen, so muss das mit Natronsatz geschehen. verwendet Natr. chloric. puriss. 3 grm, Sulf. pulverat. /$_2$ grm und Lacc. tabulat. pulv. 0,1 — [ohne letzteren Zusatz ennt nämlich die Mischung nicht, entgegen dem Normalsatz, elcher ausgezeichnet brennt]. Die Hitze des Natronsatzes ist eder so bedeutend, dass ausser der gelben Linie auf D ch eine feine im Grün $+ 6^1/_4$ und eine feine im Blau $+ 35{,}10$ scheinen, also das Funkenspectrum des Natriums. Besonders iche Spectren erhält man durch Zumischen einer Spur Chlorlcium oder salpetersaurem Strontium, chlorsaurem Baryum, hlorindium Chlorthallium, prachtvolle mit ein wenig Kupferyd, salpetersaurem Blei oder Borsäure. Chlorcäsium und hlorrubidium sind weniger glänzend in diesem heissen Satz. an thut gut, zur Probe nur 1 grm Satz zu nehmen.

Um sich einzulesen, geht man am besten sämmtliche lkalien, alkalische Erden, Erden und Metalle mit dem Normaltz durch, die Spectra, welche damit erhalten werden, sind irchweg überaus glänzend, und es gelingt nach einiger ebung mit Leichtigkeit, in Gemischen alle Spectra herauszusen — man hat sämmtliche Spectra mit einem Schlage, cht wie oftmals in der Bunsenflamme, erst nach wiederltem Glühen und Anfeuchten mit Salzsäure.

§ 120. Anwendung von Schiessbaumwolle. Pyroxylin und otographische Collodiumwolle liefern beim Verpuffen vor den pectralapparat Spectra, in welchem die Natronlinie auffallend rbreitert erscheint, ausserdem ein ausgezeichnetes Bandenectrum, das Lohse zuerst beobachtet und das noch Versser dem beigemengten Kalk (vom Waschen in kalkltigem Wasser) angehört. Es ist wahrscheinlich, dass beim nprägniren des Pyroxylins mit andern Stoffen sich ähnliche arakterische Spectren zeigen werden.

§ 121. Spectren bei Knallglasexplosionen. Liveing id Dewar beobachteten das Spectrum eines elektrischen inkens, der in einem mit Wasser- und Sauerstoffgas gefüllten avendish'schen Eudiometer überschlug. Sie wurden dabei

durch die Helligkeit überrascht, mit welcher nicht blos die allenthalben verbreitete gelbe Natriumlinie, sondern auch die blaue Calciumlinie und eine Anzahl anderer Calciumlinien und Bänder auftraten. Sie versuchten darauf diese Beobachtung für die Spectralanalyse zu verwerthen.

Bei ihren Versuchen befand sich das explodirbare Gasgemeng in einer ungefähr $^1/_2$ Zoll (1,27 cm) weiten und 3 Fuss (91 cm) langen, an dem einen Ende mit einer Quarzplatte verschlossenen eisernen Röhre, die so aufgestellt war, dass ihre Axe in die Verlängerung der Collimatoraxe des Spectroskopes fiel. Bei den ersten Versuchen wurden nun gleich eine Menge heller Eisenlinien erkannt, unter andern auch die grüne Linie, welche der Fraunhofer'schen Linie E im Sonnenspectrum entspricht. Da dies die beiden Experimentatoren zu der Ansicht brachte, dass bei der Explosion Eisenoxydtheilchen losgerissen würden, so führten sie verschiedene pulverförmige Substanzen und Verbindungen, welche bei ihrer Zersetzung in der Hitze in Dampf verwandelt wurden, in die Röhre ein, und liessen dann den Funken in einem Gemeng von Wasser- und Sauerstoffgas überschlagen.

Nach Einführung von Lithiumcarbonat waren dann nicht blos die rothe, orange und blaue Lithiumlinie, sondern mit kaum geringerer Deutlichkeit auch die grüne Linie und die violette Linie λ 4135,5 sichtbar; ja diese Linien erschienen auch noch, nachdem scheinbar alles Lithium durch wiederholtes Auswaschen entfernt worden war. Nach dem Einbringen des Lithiums erschien die rothe Linie viel breiter als die rothe Linie, welche Lithium in einem Bunsenbrenner gab, dessen Licht zum Vergleich auf den Spalt des Spectroskops geworfen wurde. Wenn der Entzündungsfunken an dem vom Spectroskops abgewendeten Ende der Röhre überschlug, so zeigte sich öfters in der Mitte der breiten rothen eine zarte schwarze Linie. Es trat also eine Umkehrung der rothen Lithiumlinie ein, und in der Folge wurde eine solche auch bei andern metallischen Linien beobachtet und photographisch fixirt. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Temperatur der Flamme nicht überall gleich hoch, sondern auf der Vorderseite der Explosionswelle niedriger ist als in den folgenden Theilen; die Explosion

erfolgt eben nicht so augenblicklich, dass überall gleichzeitig das Maximum der Temperatur erreicht würde.

Bei Einführung von etwas Magnesia in die Röhre erschien das continuirliche Spectrum sehr hell, aber die Eisenlinien waren noch heller, wogegen sich keine der Magnesiumlinien mit Sicherheit erkennen liess; nur die Linie b wurde, wiewohl unsicher, wahrgenommen.

Kalium-, Natrium- und Bariumcarbonate geben die Linien, welche man gewöhnlich beim Einbringen von Salzen dieser Metalle in eine Flamme beobachtet; Thallium gab die gewöhnliche grüne Linie.

Capitel III.

Spectra in der Knallgasflamme und im Wasserstoffverflüchtiger.

§ 122. Spectra in der Knallgasflamme. Bei Erhitzen von Alkalien und Erdalkalien in der Knallgasflamme bekommt man Spectra, welche zwischen den Spectra der Flammen und Funken die Mitte halten. Verfasser erhielt folgende Linien mit Leuchtgassauerstoff-Gebläse von Linnemann:

bei Na_2CO_3 ausser Na_α (0) + 6,3 + 35,1 Lecoq, die rothe Na-Linie erschien nicht;

bei LiCl ausser —19,25 und —5,85 scharf (—19,25 die stärkere) 35,75 und 57,8;

bei KNO_3 erschien $K\alpha$ (kräftig) —23 (scharf, schwächer als $K\alpha$), dann die von Lecoq unter Funkenspectrum Fig. 104 angezeigten γ, δ, η, ς, ε, Θ als scharfe Linien).

Feldspath schmolz und gab sofort die rothe $K\alpha$-Linie. MgO mit HCl gab Mg_α und Mg_β (Tafel II Fig. 5).

Man sieht daraus, das man mit Sauerstoffgebläse in der That Spectren erhält, die sich den Funkenspectren nähern, ohne jedoch ganz deren Charakter zu haben; so bleibt bei Kali auch im Sauerstoffspectrum K_α (—34,5) die Hauptlinie.

Die Beobachtungen gestalten sich unbequem durch das rasche Abschmelzen der Platindrähte.

§ 128. **Spectra im Wasserstoffverflüchtiger.** Erwärmt man die Chlormetalle der Alkalien und alkalischen Erden im Wasserstoffverflüchtiger, d. h. im Kugelrohr des Apparates Fig. 91 p. 86, während Wasserstoff darüber streicht und entzündet diesen, so geben KCl, LiCl und NaCl lange anhaltende Spectren mit den bekannten Hauptlinien; Chlorstrontium giebt ein schönes Spectrum aber nur in der ersten Zeit des Erhitzens; länger erscheint das Spectrum des CaO, doch nicht so lange als die Chlormetalle der Alkalien. Beide ($CaCl_2$ und $SrCl_2$) geben ihre Hauptbanden und zwar schärfer und leuchtender als in der Bunsenflamme. Chlorbarium giebt unter diesen Umständen kein Spectrum.

Abschnitt VI.

Praktische Spectralanalyse der Erden.

Capitel I.

Magnesia und Thonerde.

§ 124. **Allgemeines.** Wir haben bereits in § 88 der verbreitetsten Erde, der Thonerde, Erwähnung gethan und bemerkt, dass zu der spectroskopischen Erkennung die Flamme nicht ausreicht. Das gleiche gilt von der Magnesia, deren spectroskopisches Verhalten den Verfasser nöthigt, sie den Erden anzureihen. Für Erkennung dieser Stoffe und der übrigen hierher gehörigen seltnen Erden sind bis jetzt nur zwei Wege mit Erfolg benutzt worden: die Absorptionsspectralanalyse und die Spectralanalyse des elektrischen Funkens. Knallgas ist noch nicht ausreichend durchprobirt worden.

Charakteristische Absorptionserscheinungen zeigen einzelne seltnere Erden (Erbin- und Dydinerde etc.) unmittelbar. Bei andern, wie MgO und Al_2O_3 kann man sie hervorrufen, indem man sie in farbige Verbindungen überführt. Hier haben gewisse Verbindungen der gedachten Erden mit Farbstoffen besonderes Interesse für die spectralanalytische Praxis gewonnen.

Eine ganz eigenartige bis jetzt noch nicht in die allgemeinen Praxis übergegangene Beobachtungsmethode, welche für Erden charakteristische Reactionen liefert, verdanken wir Crookes. Es ist die Spectralanalyse des in sehr stark luftverdünntem Raum durch elektrische Entladungen hervortretenden Phosphorescenzlichts (Strahlende Materie).

Dasselbe bietet sehr auffallende Erscheinungen dar, welche wir unter Phosphorescenz und Fluorescenz besonders besprechen werden.

Ob die Beobachtungsart, welche ausser Vorpräparation der Probe, Einschliessen in eine Glasröhre, Anschmelzen an Luftpumpe und sehr starke Evacuation nebst Erhitzung erfordert, sich einbürgern wird, ist für jetzt nicht wahrscheinlich.

§ 125. Magnesium und seine Verbindungen.

Diese lassen sich sowohl durch Emission, als auch durch Absorptionsbeobachtung leicht finden. Die Absorptionsbeobachtung ist die bequemste und empfindlichste.

Die Emissionsbeobachtung erfordert zum Mindesten Knallgas; besser noch wirkt der Funke.

In der Bunsenflamme geben die käufliche Magnesia usta und das Chlormagnesium meist Kalklinien [zuweilen fand Verfasser auch Barytbanden]. Das aus reinem Magnesiummetall hergestellte MgO und $MgCl_2$ geben im Knallgasfeuer 2 helle grüne Linien, eine zusammenfallend mit der Sonnenlinie b, $Mg\alpha$, die andere identisch mit einer Gruppe zwischen b und F (Tafel II No. 5). Mitscherlich erhielt das Mg-Spectrum durch Verflüchtigung von $MgCl_2NH_4Cl$ im Knallgas.

Magnesiumdraht giebt nach Verfasser brennend folgende Linien auf dem Hintergrund eines hellen continuirlichen Spectrums nach der Scala seines Apparats:

Magnesiumdraht	-36_r	$-21_r'$	0_g	$+20_{gr}$	$+28_{gr}$	36—40 (blaues Band)
K+Li+Na gaben	—36	—21 .	0			
Sonnenspectrum			0	+23	+28	44
			D	E	b	F

Demnach enthielt der Draht K, Li, Na. Der Ursprung der Linie 20 ist noch nicht bekannt.

Ein Inductionsfunken,*) der durch $MgCl_2$ schlägt,**)

---

*) Lockyer erhielt mit Metallelektroden das Funkenspectrum (s. u.).

**) Ueber die dazu nöthige Vorrichtung siehe § 56a.

giebt sehr schön die Linie 28 und schwach die Gruppe zwischen b und F (λ 500,6—495), welche bei starker Dispersion in feine Linien zerfällt, ausserdem noch eine kräftigere Linie Mg β (siehe Tafel II No. 5). Die Linie Mgα ist so glänzend, dass man noch sehr kleine Mengen Magnesia mittelst Funken erkennen kann. Selbst mit einfachem Flaschenelement und kleinen Inductor No. 1 konnte Verfasser noch in einer Lösung, die 0,0016 Mg Cl enthielt, das Mg durch zuweiliges Aufblitzen der Mgα-Linie entdecken. Mit Tauchbatterie von 4 Elementen und grossen Inductor No. 6 erhielt derselbe noch deutliches Aufblitzen der Mg α-Linien bei einem $MgCl_2$-Gehalt von 0,00053. Der Funke ist demnach zur Erkennung von Mg ganz vortrefflich. Bei sehr langen Funken erhält man das Linienspectrum der Luft (Tafel I No. 3), dessen Linie γ mit der Mg Linie α leicht verwechselt werden kann. Man verwende daher nahe Pole.*) Bei starker Dispersion erscheint Mgα dreifach. (λ 518,3; 517,2; 516,7.)

In allen Fällen erhält man demnach das Metallspectrum. Das ultraviolette Mg-Spectrum fand Schrötter sechsmal so lang als das sichtbare.

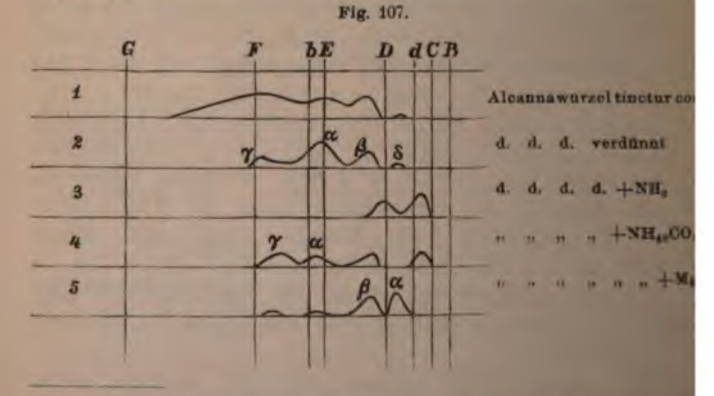
Viel bequemer, weil Batterie und andere Hitzquellen entbehrlich werden und weil die Probe viel empfindlicher ist, erscheint die Ueberführung der Magnesia in Verbindungen mit organischen Farbstoffen und Beobachtung von deren Absorptionsspectrum. Am besten eignet sich hierfür Chlormagnesium; weniger gut wegen seiner geringen Löslichkeit in Alkohol das Sulfat. Man benutzt das lichtstarke Universalspectroskop (s. § 37). Verfasser schlug als geeignete Reaction das Absorptionsspectrum der Magnesia-Purpurinverbindung vor. Dasselbe zeigt aber grosse Aehnlichkeit mit der Thonerde-Purpurin-Verbindung und die Reaction wird sehr erheblich durch die Gegenwart von Kalk beeinflusst. Besser bewährt sich die Verbindung der Magnesia mit Alcannafarbstoff.

Die Alcannawurzel enthält einen im Wasser unlöslichen, in Alkohol, Aether und fetten Oelen roth löslichen

*) Lecoq erwähnt bei Mg noch zwei feine Linien auf +51 und +66,5 (siehe Tafel II).

Farbstoff, die Anchusasäure ($C_{35}H_{40}O_8$); dieselbe wird se allgemein zum Färben kosmetischer Mittel (Haaröl, Zah tinctur) angewendet. Die alkoholische Lösung des Farbsto giebt für sich allein **bei hinreichender Verdünnung** ein ganz ausgezeichnetes Absorptionsspectrum mit 4 Streif (Fig. 107 Curve 2), von denen drei in concentrirter Lösu zusammenfliessen (Curve 1). Der stärkste Streif liegt auf b der schwächste zwischen D und d. Mit NO_3H wird Lösung heller und durchsichtiger im gelben Theil zwisch β und α; die Streifen aber bleiben, bis auf δ. Mit NH_3 wi der Farbstoff prächtig blau und giebt dann zwei andre A sorptionsstreifen (Curve 3). Verdünnen mit Wasser änd die Reaction der neutralen Lösungen nicht, giebt aber de liche Fluorescenz. Ammoniak färbt die wässerige alkoholisc Lösung ebenfalls blau und giebt die gleichen Streifen, w Curve 3, jedoch schwächer. Aetzkali giebt dieselben Streife jedoch ganz bedeutend intensiver als NH_3, so dass man stärk verdünnen muss, um sie getrennt zu sehen. Dabei erschei der Streifen auf Cd mit KHO viel stärker als mit NH dasselbe ist der Fall mit Na_2CO_3. Alaun bewirkt kei Aenderung.

Fig. 107.



---

*) Beim Schütteln von Alcannawurzel mit Alkohol erhält m in der Regel eine sehr concentrirte Lösung, die fast das gan Spectrum auslöscht und die man bedeutend mit Alkohol verdünn muss, ehe man die Streifen sieht.

Setzt man einen Tropfen*) kohlensaures Ammon zu der verdünnten alkoholischen Alcannalösung, so wird die Lösung violett und es tritt noch ein schwacher Streifen zwischen D und d hinzu.

Ist Aether gegenwärtig, so erscheint dieser neue Streifen nicht, dafür aber ein andrer, in dünneren Lösungen unsichtbarer, zwischen C und d (Curve 4).

Setzt man aber zu dieser Alkohol-Aether-Lösung, welche durch $(NH_4)_2CO_3$ violett gefärbt ist, einen Tropfen einer Chlormagnesium-Lösung (1 : 100), so wird sie prachtvoll himmelblau und es entsteht dann ein intensiver Streifen α zwischen d und D (Fig. 107 Curve 5).

Diese von Dr. von Lepel entdeckte spectroskopische Reaction auf Mg ist sehr empfindlich.

Das Intensitäts-Maximum des Mg-Streifens liegt nahe an D (Curve 5). Daneben erscheint β sehr intensiv, wogegen α und γ von Curve 2 nur in stark gefärbten Proben sichtbar bleiben. Wenn bei grösserem Magnesiumzusatze das Carbonat theilweise gefällt wird, so beeinträchtigt dieser Umstand die Auffindung und Erkennung der Magnesia nicht, weil unverzüglich die blaue Farbe und das ganz charakterische Spectrum entstehen. Gegenwart von Kalk und Thonerde stören nicht, weil Beide ausgefällt werden. In der beschriebenen Probirflüssigkeit veranlasst daher ein Kalksalz gar keine Farben- oder Absorptionsänderung**), die Thonerdesalze dagegen geben der Probe eine rothviolette Farbe, aber zwischen d und D und bei C bleibt es hell. Man kann neben Alaun noch 0,1 pCt. Chlormagnesium direct deutlich nachweisen. Auch wenn ausserdem noch 10 pCt. Chlorcalcium zugegen sind, lässt der Magnesiumstreifen sich nicht verkennen.

---

*) Wir bemerken, dass die Menge Alcanna in einer stark gefärbten Flüssigkeit so minimal ist, dass ein einziger Tropfen eines Reagens- und selbst Spuren von Verunreinigungen des Reagensglases bedeutende Veränderungen hervorbringen können. Daher manipulire man nur mit Tropfen und halte auf grösste Reinlichkeit.

**) Ist kein $(NH_4)_2CO_3$ vorhanden, so liefert auch $CaCl_2$ einen Streifen zwischen d und D. (Vgl. Lepel, Berichte chem. Ges. XIII, 764.)

Zur praktischen Ausführung stellt man sich zunächst die Probeflüssigkeit her. Man übergiesst ein Spähnchen Alcannawurzel mit einer Mischung aus 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether und verdünnt die rothe Flüssigkeit so lange mit derselben Mischung, bis man die drei Absorptionsstreifen (Curve 2) im Reagensglas deutlich erkennt. Dann versetzt man sie mit einem Tropfen $(NH_4)_2CO_3$-Lösung 1 : 8.

Tritt eine Trübung von ausgeschiedenem $(NH_4)_2CO_3$ ein, so kann diese durch einen Tropfen Wasser entfernt werden. Man beobachtet dann nochmals, ob in dem Universalspectroskop die drei Streifen sichtbar, aber die Gegend zwischen d und D klar ist, dann setzt man die zu prüfende neutrale Flüssigkeit, die man auf Mg prüfen will, zu und beobachtet, ob der Streifen zwischen d und D erschienen ist. Bei Gehalt von viel Ammonsalzen trübt sich die Flüssigkeit. Man muss sie dann stehen lassen und die neben dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit beobachten.

Sulfate geben die Reaction weniger gut, da sie sich schwer in der alkoholischen Flüssigkeit lösen. Man thut gut, sie mit $NaCO_3$ auszufällen und den Niederschlag nach kurzem Waschen mit einer Spur HCl zu lösen, zu neutralisiren und dann zur Probe zu benutzen.

Manganchlorid reagirt ähnlich Magnesiumchlorid. Die Reaction unterscheidet sich jedoch leicht von der Magnesiumreaction dadurch, dass 1) der Streifen α hart an d heranreicht, 2) die Streifen α und γ viel stärker als bei Magnesium sind und mit der Zeit noch an Intensität zunehmen, 3) der Streifen bei Mangan α nach einiger Zeit verschwindet, während er bei Magnesium tagelang bleibt, bezüglich stärker wird (Curve 4), 4) die Farbe sich nach rosa verändert, während die Magnesiumfarbe entschieden blau bleibt.

Dass bei allen diesen Proben das Universalspectroskop so auf-, hin- und einzustellen ist, dass man die Fraunhoferlinien gut erkennt, ist selbstverständlich (s. § 36).

Unscharfe Einstellung rächt sich nirgends schlimmer als in der Absorptionsspectralanalyse, weil dann die ohnehin meist unscharfen Absorptionsstreifen bis zur Unkenntlichkeit verwischt erscheinen.

§ 127. Aluminiumsalze.

Al-Verbindungen geben weder im Knallgas noch beim Verflüchtigen in Wasserstoff erkennbare Spectren (Mitscherlich), wohl aber mit einem sehr kräftigen elektrischen Funken. Das Spectrum ist für die Analyse nicht zu verwerthen.

Wüllner hat gefunden, dass Aluminium 2 Spectra liefert. Bei 2 Millimeter Elektrodenabstand ein Spectrum aus vier grünen prächtig schattirten Feldern, die an der brechbarsten Seite am hellsten sind und nach Roth hin allmählich dunkler werden und von scharfen hellen Linien durchsetzt sind (vgl. Taf. II No. 14). Dieses Spectrum gehört dem Al_2O_3 an. Ciamician, der es auch im Wasserstoff erhielt, betrachtet es als das Bandenspectrum des Metalls. Bei Abstand der Elektroden von 10 Millimeter verschwanden die Kannelirungen und es traten eine Anzahl heller Linien und Liniengruppen auf, die dem Metall angehören.

Lecoq erhielt mit Al-Drähten im Funken ohne Flasche nur das Bandenspectrum. Man muss dabei den Draht aber am positiven Pol befestigen und die Oberfläche, welche sich rasch oxydirt, oft erneuern. Dasselbe Spectrum liefert schmelzender Kryolith und wasserfreies Al_2Cl_6, ebenso wässerige Al_2Cl_6-Lösung am negativen Pol, letzteres jedoch nur schwach.

Die Emissionsspectralanalyse ist deshalb bis jetzt für Erkennung der Al-Verbindung, abgesehen von den später zu besprechenden Phosphorescenz-Erscheinungen, nicht brauchbar.

Dagegen giebt die Absorptionsspectralanalyse Mittel zur Erkennung der Al-Verbindungen an die Hand und zwar in den Verbindungen der Al_2O_3 mit gewissen Farbstoffen zu sogenannten Lacken. Von den zahlreichen Verbindungen der Al_2O_3 eignen sich zur Erkennung am besten der Lack des Blauholzfarbstoffs (Haematoxylin.)

Der Blauholzfarbstoff geht beim Kochen von einem Blauholzspähnchen in Wasser leicht mit gelbrother Farbe in letzteres über; ist aber ausserordentlich leicht veränderlich; eine Spur Säure färbt die Lösung hellgelb, eine Spur Alkali violettroth. Die gelbe Farbe ist von Dauer, die violettrothe dagegen verändert sich unter Oxydation äusserst rasch in braun. Selbst kohlensaurer Kalk, wie er beim Spülen

der Gläser mit Brunnenwasser leicht zurückbleibt, wirkt auf die Lösung schon verändernd. Man muss daher die Gläser durch Ausspülen mit verdünnter HCl und Nachspülen mit destillirtem Wasser möglichst gründlich reinigen.

Beobachtet man eine gelbrothe frische Abkochung von Blauholz mit dem Universalspectroskop gegen den Himmel oder Lampenlicht, so erkennt man, dass sie nur das rothe Ende des Spectrums durchlässt. Verdünnt man alsdann langsam mit ausgekochtem destillirtem Wasser, so erkennt man neben einer starken Absorption des Blau und Blaugrün einen Absorptionsstreifen dicht bei der D-Linie im Gelbgrün (Fig. 108 Curve 1). Durch vorsichtiges Verdünnen kann man denselben so begrenzen, dass er die D-Linie eben berührt.

Versetzt man alsdann die Probe mit einem einzigen Tropfen Alaunlösung 1 : 100, so wird sie schön violett und die Absorption wird bedeutend intensiver, so dass der Absorptionsstreif bei D über die D-Linie hinauswächst (Fig. 108 No. 2), während die Absorption im Blau verschwindet. Man kann damit 1 Milligramm Alaun leicht nachweisen; ebenso wirkt Al_2Cl_6. Bedingung ist jedoch Freiheit von Eisensalz (kleine Mengen, wie sie im Alaun immer enthalten sind, schaden nicht), ferner vollständige Neutralität.

Die Befreiung von Eisen erreicht man u. a. auch auf folgendem vom Verfasser angegebenen Wege, der darauf basirt, dass Eisenrhodanid in Amylalkohol und Aether löslich ist, Thonerderhodanid aber nicht.

Man versetzt die Eisenlösung im Ferridzustande mit Rhodanammonium, und schüttelt die intensiv braunrothe Lösung mit der sechsfachen Menge Aether, dieser nimmt den grössten Theil des Rhodaneisens auf. Man pipettirt dann die untere Flüssigkeit ab, schüttelt sie wieder mit einer zweiten Portion Aether, der abermals einen bedeutenden Theil des Eisens aufnimmt. Wiederholt man diese Operation ein drittes Mal, so wird die wässrige Lösung so hell, dass man sie mit Blauholz auf Thonerde prüfen kann. Verfasser wies so 1 Milligr. Thonerde neben der 40fachen Menge Eisen nach.

Sehr schätzbar ist die Blauholz-Methode zur Untersuchung

Fig. 108.



Absorptionsspectra.

ganischer Flüssigkeiten, z. B. Wein u. dgl., die oft mit
ann „geschönt" werden.

Hier lässt sich wegen der Gegenwart organischer Körper
e Thonerde auf gewöhnlichem Wege nur schwierig finden.

Rothholzfarbstoff (Braslin) giebt eine ähnliche Reaction
'erschiebung des Absorptionsstreifs durch Al_2O_3-Zusatz
ch Roth hin), jedoch ist dieselbe nicht so bequem für An-
nger, da eine Orientirungslinie fehlt, wie sie für die Blau-
lzreaction in D sich bietet.

Zu bemerken ist, dass die Blauholzreaction auf Thonerde
ir mit frischer unzersetzter Lösung gelingt, die den Streifen
i D (Fig. 108 Curve 1) ganz deutlich zeigt. Uffelmann,
r die Probe angab, empfiehlt die Blauholzabkochung mit
nem Tropfen Na_2CO_3 zu versetzen, wodurch dieser Streif
nks von D) kräftig hervorgerufen wird. Leider verschwindet
er der so entstandene Streif durch Oxydation des Farbstoffs
hr schnell und dann ist die Lösung für die Thonerdeprobe
tauglich.

Verfasser zieht es daher vor, neutrale frische Blauholz-
kochung, die unter oben gedachten Vorsichtsmassregeln dar-
stellt ist, mit ein wenig Salmiak zu versetzen.

Salmiaklösung färbt nämlich die neutrale Blauholzabkochung
lb wegen seiner ganz schwach sauren Reaction und der
reifen dicht bei D verschwindet. Dieses hindert aber die
$_2O_3$-Reaction durchaus nicht, im Gegentheil. Bei Zusatz
n Al_2O_3-Lösung erscheint dann allmählich, aber sicher der
onerdestreif auf D unter Violettfärbung ganz deutlich
odanammon giebt mit neutraler Blauholzabkochung unter
olettfärbung einen intensiven Streifen, der aber auch links
n D bleibt. Bei Zusatz von Alaun (1 Tropfen 1 : 100)

wird die Lösung blau und trübe. Das ganze Spectrum erscheint dann getrübt. Dennoch erkennt man den Alaunstreif auf D. Ist die auf Al_2O_3 zu untersuchende Flüssigkeit mit organischem Farbstoff gefärbt (z. B. Wein), so schafft man die Färbung durch eine kleine Menge Eau de Javelle und Salzsäure weg, kocht mit ein wenig Alkohol und neutralisirt die Flüssigkeit.

§ 128. **Nachweis von Thonerde und Magnesia im Gange der gewöhnlichen nassen Analyse.** Magnesia geht bei der nassen Analyse in die Gruppe der alkalischen Erden. Man dampft dieselbe zur Trockniss, verjagt den überschüssigen Ammon und macht dann die Probe mit Alcanna-Farbstoff.

Die Thonerde geht in den Schwefelammoniumniederschlag ein und wird aus der Lösung der Metalle der Eisengruppe mit Aetzkali oder Aetznatron oder aber auch durch Behandlung mit Rhodanammon (s. o.) extrahirt. In der Aetzkalilösung kann man die Thonerde nach dem genauen Neutralisiren direct nachweisen.

§ 129. **Morin und Thonerde.** Ein anderes nicht minder empfindliches optisches, wenn auch nicht gerade spectroskopisches Reagens auf Thonerde bildet nach Goeppelsroeder das Morin, welches mit Thonerde lebhaft und schön grün (ähnlich Fluorescëin) fluorescirt. Diese Reaction findet nur mit Thonerde statt, nicht mit Magnesia, so dass man beide daran unterscheiden kann. Eisen stört die Reaction, muss also vorher entfernt werden.

Man benutzt zu dieser Reaction eine Gelbholztinctur, die man sich sehr einfach durch Schütteln von Gelbholz mit absol. Alkohol herstellen kann. Man giebt davon einige Tropfen zu 1 Cubikcentimeter Wasser und setzt dann die thonerdehaltige Flüssigkeit (1 Tropfen Alaunlösung 1 : 100 genügt schon) zu. Es stellt sich bei Tageslicht sofort die schön grüne (gegen schwarzen Grund zu beobachtende) Fluorescenz ein. Säuren hindern deren Entstehung; sind solche gegenwärtig, so neutralisirt man vorsichtig mit NH_3. Ueberschuss von NH_3 stört die Reaction ebenfalls; man kann dann vorsichtig mit Essigsäure neutralisiren, um sie wieder herzustellen. Ein kleiner Essigsäureüberschuss schadet nicht. Bei Lampenlicht ist diese Reaction nicht erkennbar.

§ 103. Ultramarinspectra.

Wunder hat gezeigt, dass man den Spectralapparat zur Untersuchung der Ultramarinsorten mit Vortheil verwenden kann.

„Man schlemmt die zu besichtigende Ultramarinprobe in einem farblosen Oele oder Lackfirnisse auf und bringt sie in einem Gläschen mit parallelen Wänden vor den Spalt des Spectralapparates, den man gegen die Sonne richtet. Besser noch ist es, das Ultramarin mit einer klaren Harzlösung verrieben, z. B. mit Dammar in Schieferöl oder Terpentinöl, auf Glas aufzutragen und nach dem Trocknen vor den Spalt des gegen die Sonne gerichteten Spectralapparates zu bringen. Vor dem Versuche hat man sich zu überzeugen, dass das Mittel, mit welchem das Ultramarin aufgeschlemmt oder aufgetragen ist, in der gleichen Dicke selbst kein erkennbares Absorptionsspectrum hat.“ *)

Die blauen Ultramarine zeigen verschiedene Spectren, bei einzelnen Sorten bleibt im Absorptionsspectrum ein brillant rothes Band von A bis B der Fraunhofer'schen Linien übrig, andere Sorten haben dieses Band schwach entwickelt, wieder anderen fehlt es ganz. (S. d. Fig. 109).**)

Fig. 109.

h g F bE D CB a A

thonerdereiches blaues Ultramarin

SiO_2 reiches blaues Ultramarin

grünes Ultramarin

violettes Ultramarin

Absorptionsspectra.

*) Käuflicher photogr. Negativlack, mit dem man den Farbstoff aufschüttelt, um ihn dann auf Glasplatten nach photographischer Kollodiongiessmanier auszubreiten, dürfte sich noch mehr empfehlen. Auch Gummi arabicum eignet sich.

**) In der Figur sind die Linien H und G des Sonnenspectrums irrthümlicher Weise mit h und g bezeichnet.

Der Fabrikant kann aus dem Absorptionsspectrum mit einem Blick die Natur des Ultramarins erkennen, und ob die Stoffe der Mischung beim Ultramarin-Brennen richtig reagirt haben.

Solche Versuche sind ausschliesslich mit Sonnenlicht zu machen. Tageslicht dringt nicht durch die Farbschicht. Man benutzt dazu am besten ein auf die Sonne gerichtetes Taschenspectroskop. Wunder lässt am Spalt eines Vierordt'schen Apparates eine Klemmvorrichtung anbringen, um 2 Glasplatten befestigen und gleichzeitig beobachten zu können. Die Glasplatten sind bis zum Rand mit dem Ultramarinfirniss angestrichen, und bei der Beobachtung die eine Platte wenig über die andere vorstehend, so dass zwischen beiden Proben kein störendes Sonnenlicht eindringen kann, oder man lässt die Musterplatten stumpf zusammenstossen und klebt unter die Fuge mit Wachs ein Mm. breites Papierstreifchen auf die Spaltplatte.*)

Bei dem Auftragen der Proben nehme man nicht zu wenig Firniss zum Ultramarin, so dass die Platte mit der aufgetragenen Probe durchsichtig erscheint, man trage auch die Probe an verschiedenen Rändern der Glasplatte verschieden dick auf, damit man die Stellen sich aussuchen kann, welche das Spectrum in der besten Lichtstärke geben, was geringe Uebung erfordert.

Man sieht, blaues Ultramarin hat seine Farbe daher, dass es den orangen und gelben und theilweise rothen Theil des Sonnenlichtes absorbirt, thonerdereiches stärker als kieselerdereiches. Thonerdereiches Blau hat mitunter das leuchtende Roth von A bis a sehr stark entwickelt.

Violettes Ultramarin dagegen absorbirt den grünen Theil des Sonnenlichtes und behält den rothen und orangen Theil, der vom blauen Ultramarin am stärksten absorbirt wird. Merkwürdiger Weise absorbirt das violette Ultramarin auch das tiefste Violett hinter G.

Grünes Ultramarin hat seine Farbe daher, dass es den

*) Wunder benutzt zum Beobachten einen Spectralapparat, den er so aufstellt, dass seine Stativaxe der Erdaxe parallel ist, dann folgt er durch einfaches Drehen der Sonnenbewegung.

violetten Theil des Lichtes vollständig und einen Theil des Roth theilweise absorbirt. Da es aber auch das Orange und Gelb theilweise absorbirt und das äusserste Roth behält, so ist es erklärlich, warum es einen in das bläuliche gehenden nicht sehr lebhaften Ton hat.
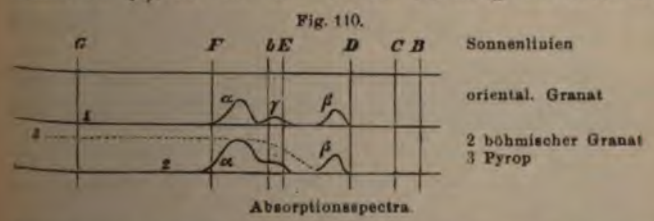
„Neben der Zusammensetzung hat auch die Art des Brennens einen Einfluss auf das Spectrum eines Ultramarins. Man hat daher zur Erforschung der chemischen Constitution des Ultramarins nicht allein seine Zusammensetzung zu berücksichtigen, sondern auch, welches die wesentlichen und welches accessorische Bestandtheile (die beim Brennen nicht in Reaction getreten sind) eines Ultramarins sind, wozu die Untersuchung des Absorptionsspectrums eine berücksichtigungswerthe Beihülfe bietet.“

Kieselerdereiches Ultramarinviolett hat dasselbe Spectrum wie thonerdereiches Ultramarinviolet (Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. 1876, 295).

§ 231. Granat

giebt nach des Verfassers Beobachtungen in einzelnen Species ein sehr ausgezeichnetes Absorptionsspectrum, falls die Krystalle nicht zu undurchsichtig sind. (Im letztern Falle ist öfter Sonnenlicht von Wirkung und empfiehlt es sich, die Krystalle oder geschliffenen Stücke dicht vor den Spalt zu halten und die günstigste Stellung, in der sie Licht durchlassen, im Voraus zu suchen.) In Figur 109 No. 1, 2, 3 sind die Absorptionsspectren mehrerer Granate dargestellt, des rothen orientalischen (1) und des dunkleren bräunlichen böhmischen (2), der bei sehr starker Färbung nur einen Ab-

Fig. 110.



Absorptionsspectra.

sorptionsstreif β bei D (Curve 3) zeigt, bei hellerer 2 Streifen α und β (2) sehen läst, während der orientalische rubin-

farbene drei Streifen α, stärkste Stelle $\lambda = 500$, β. Erstreckung von λ 570—580, und die stärkste Stelle auf λ 533 (1) zeigt. Pyrop zeigt ein Spectrum wie Curve 3. Sicher werden sich bei Prüfung andrer gefärbter Mineralien mittelst Spectroskop noch ähnliche interessante Resultate ergeben.

Capitel II.

Die seltenen Erden.

§ 132. Die Gadoliniterden.

In dem Ytterbit, einem im Ytterby in Schweden sich findenden seltenen Mineral erkannte bereits im vorigen Jahrhundert Gadolin eine neue Erde, die er Yttererde nannte. Später wurde festgestellt, dass diese Erde zusammengesetzt sei und dieselben Erden enthält, welche auch im Cerit an SiO_2 gebunden vorkommen, nämlich Cer, Lanthan- und Dydimerde, daneben aber eine „Erbinerde" und eine „Terbinerde". Ytterbit oder „Gadolinit" offenbarte sich nach der Analyse demnach als ein Silicat von Yttererde (Y_2O_3), Cererde (Ce_2O_3), Dydimerde (Di_2O_3), Lanthanerde (La_2O_3), Erbinerde (Er_2O_3), Beryllerde (BeO), Eisenoxyd, Manganoxyd und Kalk. Von diesen Erden bieten nun Dydim- und Erbinerde durch ihre Spectralerscheinungen ein ganz besonderes Interesse dar, indem diese beim Glühen Spectren mit hellen Linien liefern. Die Erden zeigen zum Glühen erhitzt, wie alle festen glühenden Körper, ein kontinuirliches Spectrum, dabei jedoch eine Reihe heller Linien, die so auffällig sind, dass man daran die Gegenwart dieser Erden erkennen kann.

Am bequemsten sieht man die hellen Linien, wenn man die Erden mit syrupartiger Phosphorsäure am Drahte festfrittet, denselben in Spalthöhe aufstellt und glüht.

Lecoq fand, dass Er_2O_3 in reinem Zustand ein anderes Spectrum zeigt als beim Benetzen mit Phosphorsäure (s. Fig. 113).

Bahr und Bunsen und Lecoq haben diese Linien gemessen und gezeichnet (Annal. d. Chemie und Ph. 137). Wir

eben ihre und Lecoq's Zeichnungen. Merkwürdig ist es, ass diese Linien mit Absorptionslinien übereinstimmen, ie man beobachtet, wenn man die betreffenden Erden in äure auflöst und die Lösung vor den Spalt des Spectroskops ält. Beide Erden bilden die einzige Ausnahme von der egel, dass feste Körper zum Glühen erhitzt, continuirliche pectren liefern; sie verhalten sich wie Gase.

Das Absorptionsspectrum der Dydimerde wurde schon von ladstone, das der Erbinerde von Bahr und Bunsen beobachtet.

Diese Absorptionsspectren zeichnen sich besonders durch re feinen Linien aus gegenüber den breiten Schatten, welche dere Salze liefern.

Zur Gewinnung dieser Erden wird Gadolinit mit Salzsäure fgeschlossen, die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden, e Lösung mit $C_2H_2O_4$ gefällt und geglüht, dann in NO_3H gelöst, $_2SO_4$ zugesetzt, dadurch Cer, Lanthan und Dydim gefällt und aus der ösung die Erbinerde in Vereinigung mit Yttererde niedergeschlagen. as Gefällte kann man glühen, in NO_3H lösen und durch das pectroskop auf seine Reinheit prüfen. Ist noch Dydim zugegen, giebt sich dieses durch sein Absorptionsspectrum zu erkennen d um so leichter, je länger die durchstrahlte Schicht ist. urch mehrmalige Behandlung mit K_2SO_4 erreicht man die Entrnung desselben und hat alsdann die Erbinerde mit der Yttererde

Fig. 111.



Absorptions- und Emissionsspectra der Dydimerde nach Bunsen.

in. Man kann die erstere von der letzteren nur schwer trennen rch Erhitzen der salpetersauren Salze bis nahe zur Zersetzung d vorsichtige wiederholte Umkrystallisation.*) Die salpetersaure

*) Bahr und Bunsen s. Ann. der Chem. 137 p. 1.

Erbinerde ist das geeignetste Salz zur Darstellung des Absorptions-spectrums. Glüht man dieses Salz, so erhält man Erbinerde, die in der Flamme grünlich leuchtet und das erwähnte Spectrum mit hellen Linien giebt.

Die Figur 113 zeigt, dass fast alle im Absorptions-spectrum sichtbaren schwarzen Streifen des Erbinchlorids ihren gleich gelegenen Vertreter in dem Spectrum der glühenden Erde haben. Im letzteren finden sich aber einige Streifen, welche das Absorptionsspectrum nicht zeigt.

Fig. 112.

Lösung von Dydimchlorid. Absorptionsspectrum.

Dydimerde verhält sich der Erbinerde ganz analog, wenn auch das Spectrum der glühenden Erde (s. Fig. 111) nicht in so auffallender Weise mit dem der Lösung übereinstimmt. Am ehesten existirt Uebereinstimmung mit den Spectren verdünnter Dydimlösungen (No. 4 Fig. 111). Das Absorptionsspectrum eines Krystalls von salpetersaurem Dydim No. 2. Das Spectrum concentrirter Lösungen zeigt No. 3, ferner Figur 112, welche nach Lecoq's Tafeln reproducirt ist; Bunsen zählt 17 Streifen, wovon +4, 5 Fig. 111 No. 2 so scharf erscheint, wie die D-Linie. Der Streif bei —20 des Lösungsspectrums fehlt im Krystallspectrum, dieses zeigt dafür den Streif —20 bis 22. Lecoq giebt noch mehr Streifen an wie Bunsen, zumal der Hauptstreif α Fig. 111 durch Verdünnung noch in mehrere Streifen zerfällt.

Lässt man auf eine undurchsichtige Erbinverbindung Sonnenlicht scheinen und besieht die so erleuchtete Masse mit einem Spectroskop, so sieht man neben den Fraunhofer'schen Linien noch die dunklen Erbinstreifen. Bunsen macht hieraus eine höchst interessante Folgerung:

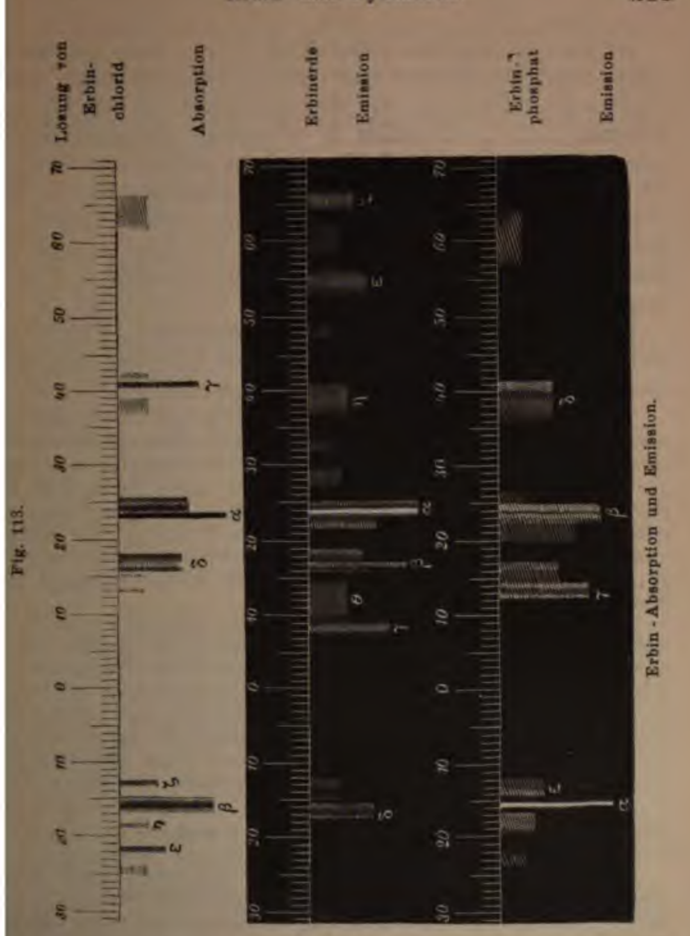


Fig. 113.

Erbin - Absorption und Emission.

Da das Licht, welches Monde und Planeten reflectiren, olche Streifen nicht zeigt, so kann man mit Sicherheit chliessen, dass Erbinverbindungen nicht in merklicher Menge uf jenen Weltkörpern sich finden.

Das Dydim - Spectrum ändert sich nach Bunsen, wenn an polarisirtes Licht anwendet, eine Eigenschaft, die sich ei andern dichoritischen Krystallen ebenfalls finden dürfte.

Das Spectrum im polarisirten Licht wird untersucht, indem man einen Nicol hinter einen Dydimsalz-Krystall setzt; letzterer spaltet vermöge der doppelten Brechung (ähnlich dem Kalkspath) die Lichtstrahlen in ordentliche und ausserordentliche. Die Spectren der beiden sind im Allgemeinen ähnlich, die Streifengruppen bei D und E—b erscheinen jedoch in dem einen Spectrum mehr verwaschen, in dem andern schärfer in Einzelstreifen gesondert. Das Spectrum mit den verwaschenen Streifen kommt dem Spectrum gewöhnlichen Lichts in Dydimlösungen am nächsten.

Das Absorptionsspectrum der Erbinerdelösungen im Violett und Ultraviolett giebt Soret an. Er hat hierselbst 4 Absorptionsstreifen zwischen H und N beobachtet (Fig. 115).

Bunsen fasste noch die hier beschriebene Erbinerde und Dydimerde als einfach auf. Marignac zeigte, dass man die Erbinerde in einem weissen Bestandtheil, den er Ytterbinerde nennt und der keine Absorptionsstreifen besitzt, und einen rosarothen Bestandtheil, die eigentliche Erbinerde, zerlegen könne. Nilson bestätigte das. Derselbe schied dann durch Zersetzung der Nitrate mittelst Hitze noch eine weitere weisse Erde aus dem Gemenge ab, die er Scandiumerde nennt und welche ebenfalls kein Absorptionsspectrum besitzt.

Soret fand nun, dass gewisse Erbin-Streifen im Samarskit, welcher neben Niobsäure, Uranoxydul, Thonerde, Zirconerde, Eisenoxydul, Yttererden und Ceriterden enthält, viel intensiver auftraten als im Erbin aus Gadolinit und schloss daraus auf einen neuen Körper, den er X nennt und der sich mit einem von Cleve als Holmium bezeichneter Körper als identisch erwies; ihm gehören die Streifen λ 640 (Fig. 112 ε Lecoq —13) und λ 536 (δ Lecoq +17,85), ferner die Banden λ 452 (Lecoq +64,25). Endlich rechnet Cleve die Linie λ 684 (—21,67 Lecoq) dem Oyxd eines neuen Metalls, des Thuliums zu, ihm soll auch eine Linie λ 464,5 zukommen.*)

Delafontaine stellte noch eine Decipiumerde auf, deren Absorptionsstreifen mit 2 der Erde des Samariums (s. u.) stimmen sollte. Lecoq bemerkt, dass die Deciperde nach der Behandlung mit Glaubersalzlösung in einen schwerer und leichter löslichen Bestandtheil zerfällt. Der eine, wirkliche Deciperde, liefert kein Absorptionsspectrum, der andere ist Samarium. Eine Philippiumerde Delafontaine's wurde von Roscoe nicht anerkannt und als ein Gemenge von Ytter- und Terbinerde hingestellt.

Aber nicht allein die Erbinerde, sondern auch die Dydimerde wurden als zusammengesetzt erkannt.

---

*) Compt. r. 87. 578.

Delafontaine beobachtete, dass in dem Dydim aus Samarskit die blauen Banden, deren Mitten die Wellenlängen 4822 Fig. 111 (γ Lecoq 44), 4691 (ζ Lecoq 52), 444 (η Lecoq 69,75) zeigen, viel weniger entwickelt sind, als in dem Dydim aus Cerit.*) D. nahm daraufhin an, dass das Dydim aus zwei verschiedenen Körpern bestehe, aus der eigentlichen Dydimerde, welcher die Absorptionsbanden ausser den im Blau beobachteten angehören, und der „Samariumerde", welche die Banden in Blau liefert. Die übrigen im Dydimspectrum sichtbaren Streifen rechnet man dem „neuen" Dydim zu.

Auer von Welsbach zeigte nun aber, dass auch dieses „neue" Dydim durch fractionirte Fällungen in zwei Körper zu zerlegen ist, von denen der eine (Neodym) gewisse Streifen des Dydims stark zeigt, die bei dem zweiten Körper (Praseodym) schwach entwickelt sind und umgekehrt.

Nilson und Krüss stellten Dydimmaterial aus den verschiedensten dydimhaltigen Mineralien her und fanden, dass die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Absorptionsstreifen je nach der Herkunft äusserst verschieden sind. Stellt man mit No. 1 die stärkste und mit 6 die schwächste Intensität dar, so zeigen sich folgende Intensitäten:

bei Dydimerde	λ 679,4	579,2	575,4	521,5	512,2	482	469	445,1	444,7
aus Thorit, Brevig:	5	4	5	6	5	6	4	1	1
aus Thorit v. Arendal:	5	1	1	2	5	2	2	2	2
aus Euxenit, Hitteroe:	2	1	1	2	1	1	2	—	1

Diese Unterschiede nöthigen N. und K. zu der Annahme, dass die verschiedenen Streifen nicht derselben Erde angehören können und nehmen sie nach den wechselnden Intensitäten, die sich in 11 verschiedenen Dydimsorten vorfinden, 9 verschiedene Dydimerden, die sie mit $\alpha - \lambda$ bezeichnen, an. Als charakteristische Absorptionsstreifen geben sie an:

für Diα	Diβ	Diγ	Diδ	Diε	Diζ	Diη	DiΘ	Diλ
λ 728,3	679,4	579,2 575,4	521,5	512,2	482,0	469,0	445,1	444,7

Nicht unmöglich ist es aber, dass hier Nebenbestandtheile auf das Spectrum modificirend wirken, so dass bald die einen, bald die andern Streifen sich stärker markiren. Bei Emissionsspectren weiss man, dass die Intensitäten der verschiedenen Spectrallinien mit der Temperatur wechseln (z. B. Lithion). Analog der Emission verhält sich aber auch die Absorption (s. u. S. 215 Anmerk. und S. 216).

Lockyer hat es zwar versucht, aus der Veränderung der Emissionsspectra der Elemente (mit Erhöhung der Temperatur) eine Dissociation abzuleiten; hat jedoch damit keinen Anklang gefunden (s. § 72). Verfasser glaubt, dass die Schwankungen in

*) Compt. rend. 89, p. 212. 516.

den Intensitätsverhältnissen der Absorptionsspectrallinien ebensowenig ein Beweis für die Zusammengesetztheit der geprüften Stoffe sind, als die Schwankungen in der Intensität der Emissionsspectrallinien. Bei letzteren aber erklären sich die Schwankungen durch Temperaturveränderungen, bei den Absorptionslinien dagegen entweder durch die Gegenwart fremder Stoffe, welche auch das Emissionsvermögen beeinflussen können (s. u. Crookes, Mittheilungen) oder durch wirkliches Vorhandensein mehrerer Körper, mit besonderen Spectralstreifen. Ob dieser Fall vorliegt, ist nur durch wirkliche Trennung der Körper zu beweisen. Bekanntlich wollte Sorby in dem Zirkon von Ceylon auf Grund von Absorptionsstreifen ein neues Element entdeckt haben, welches er Jargonium nannte. Später fand es sich, dass besagte Absorptionsstreifen durch Uran hervorgerufen waren (Proc. R. S. 18, 192).

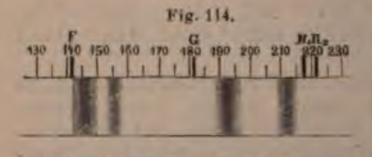
Lippich hat gezeigt, dass eine concentrirte Dydimlösung anders begrenzte Absorptionsstreifen zeigt, als eine zehn oder zwanzig verdünnte in zehn- oder zwanzigfach stärkerer Schicht. Die scharfe Grenze der Streifen nach Violett hin stimmt in den concentrirten und verdünnten Lösungen überein, nach dem rothen Ende hin aber erscheinen die Streifen in der concentrirten Lösung bedeutend verbreitert. In den verdünnten Lösungen zeigen die Absorptionsstreifen staffelförmige Absätze. (Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, 434.)

Nach dieser Uebersicht skizziren wir nachfolgend die spectroskopischen Hauptkennzeichen der bis jetzt allgemein anerkannten neuen seltenen Erden.

§ 133. a. Erden mit Absorptionsspectren.

Die Dydimbestandtheile. 1) Samarium. Ausgezeichnetes Absorptionsspectrum. Die neuesten Untersuchungen weisen dem Samariumnitrat folgende Banden des älteren Dydims Fig. 111 zu: λ 559—556 (schwach), λ 501,5 — 497 (ziemlich stark)*), λ 486 bis 472, (γ Lecoq Fig. 111 Sc. 44), λ 466—460 (Lecoq 56,8), λ 444,2, (Lecoq 69,75), λ 416,7, λ 409.**) Die letzten 4 Streifen sind sehr stark und in der beifolgenden Abbildung Fig. 113 besonders gekennzeichnet.

Fig. 114.



2) Praseodym und Neodym (v. Welsbach). Ausgezeichnetes Absorptionsspectrum. Das Praseodym zeigte folgende

*) Fehlen beide in Lecoq's Zeichnung Fig. 111.

**) Monatshefte der Chemie 6, 477.

Streifen in Wellenlängen der Dunkelheitsmaxima angegeben: 728,3 (Lecoq Fig. 111 —29) (stark), 679,4 (Lecoq —21) (sehr schwach), 591,5 (Lecoq —2) (schwach breit), 579,4 (Lecoq 1,5) (stark), 575,4 (Lecoq 2) (ziemlich stark), 531,3 (Lecoq 20) (schwach), 521,5 (Lecoq 724) (stark und scharf), 512,2 (Lecoq +28) (schwach und breit), 482 (Lecoq +44) (sehr scharf, intensiv und schmal), 469 (Lecoq 52) (ziemlich stark), 444,7 (Lecoq 70) (sehr stark).

Die übrigen Banden*) des Dydims nach Abzug der Banden von Samariumerde wären dem Neodym zuzurechnen.**) Nach Auer v. Welsbach sind die Funkenspectra von Neodidym und Praseodidym zwar Theile des Didymspectrum, aber unter sich verschieden.

Die Erbinbestandtheile. 1) Die neue Erbinerde ist ausgezeichnet durch das Emissionsspectrum, welches die fast glühende Erde ausstrahlt und das zu ihm analoge Absorptionsspectrum (s. o.). Demselben sind alle Linien der Figur 112 nach Abzug der Banden des Holmiums (Ho) und Thuliums (Tm) zuzurechnen.

Für die hellen Erbin-Linien gelten folgende Wellenlängen: 6546 (—16 Lecoq), 5631 (8 Lecoq), 5387 (β 17 Lecoq), 5228 (α 23,5 Lecoq) und 5204 (α Lecoq 24,5).

Erbinlösungen geben aber auch ein Funkenspectrum im Flaschenfunken, obgleich dies weniger charakteristisch ist. Das von Bunsen gezeichnete „alte“ Erbiumchloridspectrum Fig. 116 No. 1 gehört z. Th. dem Ytterbium an. (s. u.)

*) Zu bemerken ist hier, dass die Absorptionsspectren des neutralen und schwach sauren Dydimnitrats mit denen des Chlorids, welches Lecoq gezeichnet hat, fast identisch sind. Das Nitratspectrum wird aber durch Zusatz von Salpetersäure wesentlich verändert. Während zuerst die Linie λ 536,3 etwas stärker markirt ist als 540,9, herrscht jetzt die letztere vor. Die Linie 683,7 im Roth wird bedeutend schwächer. Die Gruppe im Grün (nahe bei b), anstatt aus einer starken und rechts davon aus zwei viel schwächeren Linien zu bestehen, ist voll. Die Gruppe im Blau (bei F) ist weniger intensiv und ohne die Linie 487,4. Die breite Bande 451,5 im Violett erscheint stärker. (C. r. 88. 1167—68.)

**) Crookes und Thompson erhielten bei dem Versuch, Dydim nach v. Welsbach zu spalten, nicht dieselben Resultate wie letzterer (Chem. New. 54.)

Dem reinen Erbin rechnet Cleve folgende Linien im Funken zu: λ 5826, 5256, 4951.

1. Die Holmiumerde zeichnet sich durch ein Absorptionsspectrum mit wenigen Streifen aus: λ 735 (schwach), λ 640 stark (Fig. 112 ς Lecoq — 13), λ 536 (δ Lecoq (schwach), +17,85 und λ 452 (Lecoq +64,25), ausserdem wird noch λ 474,5 und 427,5 angegeben.

2. Die Thuliumerde hat ein Absorptionsspectrum mit den Banden λ 684 (Fig. 112 —21,67 Lecoq), ferner λ 465,0 (Thalen). Ferner werden folgende hellste Funkenlinien des Tm angegeben: λ 5306 im Grün und λ 5896 (dicht neben Natronlinie.)

Geglüht giebt Thulium zwei helle Linien: 684 und 476 (Thalen.)

Lecoq de Boisbaudran [Compt. rend. 102, 1004] theilt mit, dass er durch mehrere hundertmalige Fractionirung eines Holmiummateriales durch Ammoniak und Kaliumsulfat das Holmium oder Soret's X in zwei Elemente zerlegen konnte, in das eigentliche Holmium und das Dysprosium. Das Spectrum dieses Holmiumnitrates zeigte die Streifen λ = 640,4 und 536,3 sehr stark und liess die anderen X-Linien nur schwach erkennen, während das Dysprosiumnitrat die anderen Streifen des Holmiumspectrums deutlicher aufwies. Er bezeichnet die Streifen des Dysprosiumspectrums nach Reihenfolge ihrer Intensitäten mit α: λ 451,5, β: λ 475,0, γ: λ 756,5, δ: 427,5.

Beobachtungen ganz ähnlicher Art, wie sie oben beim Dydim geschildert sind, d. h. auffallende Unterschiede in dem Verhältniss der Intensität der Streifen des eigentlichen Holmiums und Dysprosiums einerseits, des Thuliums und Erbins anderseits führten nun Krüss und Nilson zu der Annahme, dass auch diese Körper noch zusammengesetzt sind. Sie unterscheiden zwei Erbinerden: Erα, Hauptstreif λ 654,7 und Erβ, Hauptstreif λ 523,1. Das neue Lecoq'sche Holmium zerfällt nach K. und N. ebenfalls in Hoα und Hoβ, die sich in die beiden Streifen theilen, das Dysprosium lassen sie fallen und unterscheiden als Bestandtheile des alten Holmiums (X Soret) nach den Hauptstreifen der Nitratlösung Xα λ 640(Hoα),4; Xβ 542,6; Xγ (Hoβ) 536,3; Xδ 485,5; Xε 474,5; Xς 451,5; Xη 428,5.

Ferner unterscheiden sie aus gleichen Gründen beim Thulium Tmα Hauptstreif 684 und Tmβ Hauptstreif 465. N. und K. kommen dadurch an Stelle von Er, Ho, Tm, Di und Sm zu mehr als zwanzig neuen Elementen.*)

*) Berichte d. chem. Gesellsch. XX, 2135.

Bailey*) wendet gegen Krüss' und Nilson's Folgerungen ein, dass die relative Intensität der Absorptionsstreifen mit der Verdünnung der Lösung sich ändert und dass namentlich die Streifen im Violett viel mehr an Intensität verlieren, als die nach Roth hin liegenden; dass ferner die schmalen Streifen durch Verdünnung viel mehr geschwächt werden als die breiten.

Es ist ferner daran zu erinnern, dass mehrere seltene Erden durch ihr Emissionsvermögen (sie geben der Kirchhoff'schen Anschauung entgegen helle Linien in der Flamme) eine abnorme Stellung unter den chemischen Verbindungen einnehmen.

Soret hat die Spectren mehrerer seltenen Erden, wie Erbinerde, Holmiumerde, Yβ (Samariumerde) und Didymerde im Ultraviolett untersucht und hat in dieser Region noch charakteristischere Banden beobachtet, als in dem sichtbaren Theile des Spectrums. Die Figur 115 gewährt eine annähernde Darstellung derselben. Der Theil zwischen G und H gehört noch dem sichtbaren Spectrum an. Das obere Spectrum stellt die violetten und ultravioletten Sonnenlinien nach der Benennung des Stockes dar.

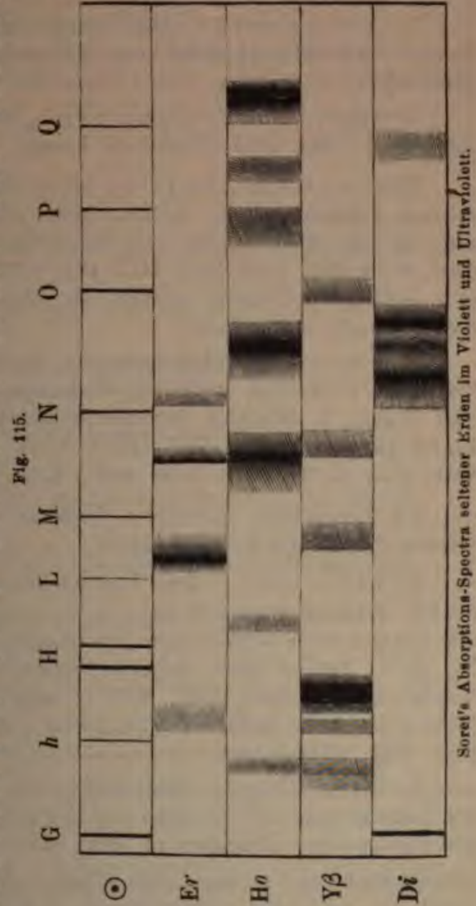


Fig. 115. Soret's Absorptions-Spectra seltener Erden im Violett und Ultraviolett.

*) Berichte d. D. chem. G. XX. 3325.

§ 184. b. Erden ohne Absorptionsspectra.

1) Ytterbinerde findet sich am reichlichsten im Euxenit (ein Silicophosphat von Yttererde, Cer- und Dydimerde).

Charakter: Funkenspectrum. Hellste Linien: 2221, 5556, 5476, 5352, 5334 (Thalen u. Lecoq).

2) Scandiumerde (s. o.) ist durch ein ausgezeichnet schönes Funkenspectrum charakterisirt, welches nach Thalen mehr als 100 Linien enthält. Als hellste Linien sind zu nennen: 6304, 6079, 6037, 5526, 5031, 4415, 4400, 4374, 4325, 4314, 4249. (Die beiliegende Tabelle erlaubt, die Wellenlänge in Scalentheile Lecoq's umzusetzen.)

3) Terbinerde Delafontaine's, deren Existenz Bunsen und Bahr bezweifeln, weist ein Funkenspectrum auf, an welcher Roscoe u. Schuster folgende Wellenlängen der hellsten Linien angeben: 5350, 5321, 5319, 5306, 5302, 5301, 5271. 5251, 5175, 51746, 5172, 5100, 4815, 4467, 4434.

Im Ultraviolett absorbiren Terbiumsalze alle Strahlen jenseits der 23. Cd-Linie (λ 2318).

4) Yttererde. Das Yttriumchlorid giebt ein linienreiches schönes Funkenspectrum, das zur Erkennung des Metalls nach Bunsen sehr gut geeignet ist (s. Fig. 116 Nr. 2).*) Thalen giebt folgende Hauptlinien nach Wellenlängen: λ 6191, 6131, 5987, 5971 (Orange), 5662, 5496, 5402 (Grüngelb), 5205, 5200, 5088, 4900, 4881 (Grün und Grünblau), 4854, 4374, 4309 (Blau).

Zur Herstellung des Funkenspectrums bedient man sich des Inductoriums mit Leidener Flasche (s. § 53) und des Bunsen'schen Entladers (s. Fig. 84).

5) Lanthanerde. „Das Chlorlanthan giebt nach

---

*) Wir können hier nicht auf die Details der Herstellung und Benennung dieser neuen Erden eingehen, denn diese füllen eine umfangreiche Litteratur. Ausführliche Zusammenstellung giebt Graham, Otto, Lehrbuch der Chemie, V. Aufl. 4. Abth. I. S. 350 u. s. f.

nsen kein Flammenspectrum, zeichnet sich aber durch ein
hr glänzendes linienreiches Funkenspectrum aus, das sich
g. 116 No. 4 verzeichnet findet.

Hauptlinien nach Thalen: λ 5183, 4921, 4920, 4824, 4655,
558, 4522, 4430, 4333, 4295, 4286, 4268, 4238, 4196, 4121,
086, 4077.

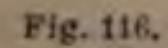
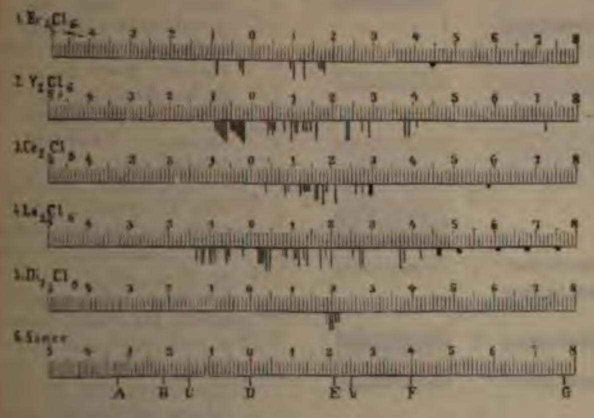


Fig. 116.



Funkenspectra seltener Erden nach Bunsen.

6) Thorerde giebt nach Bunsen als Chlorid geprüft
eder in der Flamme noch im Funkenstrom ein Spectrum,
as als Erkennungsmittel benutzt werden könnte.

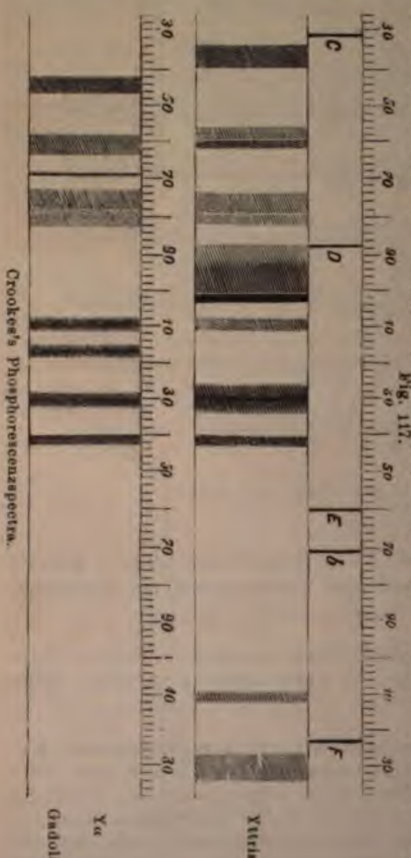
7) Zirconerde verhält sich ähnlich. Thalen giebt
lgende Hauptlinien des Zr: λ 6141, 6127, 4815, 4771, 4739,
710, 4687.

§ 135. **Yttria-Spectra in dem Licht der strahlenden Ma-
rie.** Crookes hat zur Unterscheidung der Erden eine neue
eobachtungsmethode eingeführt, die auf Spectralanalyse des Phos-
orescenzlichtes beruht, welche die Erden ausstrahlen, wenn sie
einer Glasröhre eingeschlossen sind, diese sehr stark, bis auf
des atmosphärischen Drucks evacuirt wird und man dann
ktrische Inductionsfunken durch die Röhre entladen lässt. Diese
wirken lebhafte Fluorescenz resp. Phosphorescenz (strahlende

Materie), die sich spectroskopisch prüfen lässt (s. u. den Abschnitt „Phosphorescenzspectra.“

Gewöhnliche Yttererde in dieser Weise zum Leuchten gebracht, giebt nach Crookes helle Linien und Banden, bestehend aus einer tiefen rothen Bande bei C Fig. 117, einer Orangebande, einer sehr hellen citronengelb gefärbte Linie 103 von Crookes' Scala Fig. 117 nahe D und ein paar grünblauen Banden. Die Intensität dieser Banden variirt. Aber die citronengelbe Bande war sichtbar, wenn auch nur $^1/_{1000\,000}$ Yttererde anwesend war.

Emissionsspectra in strahlender Materie.



Crookes's Phosphorescenzspectra. Fig. 117.

Crookes fractionirte nun Yttererde, indem er sehr verdünnte Lösungen mit Ammoniak versetzte, so dass etwa die Hälfte der Erde niedergeschlagen wurde. Das Präcipitat wurde wieder gelöst und in gleicher Weise behandelt, ebenso das Filtrat und dieses Verfahren hundertmal wiederholt. Crookes erhielt dann Körper, die er mit Gα bis η bezeichnet und die an Stelle des Phosphorescenzspectrums des „alten“ Yttria Spectra zeigten, die zwar unter sich ähnlich, aber in Bezug auf die Helligkeit der Linien verschieden waren (s. Fig. 118).

Danach ist die „Citronbande“ 103 Fig. 117 nur dem Bestandtheil Gδ eigen, den andern nur unvollkommen.

Crookes giebt neben seiner nicht sehr vollkommenen Zeichnung [s. Figur 118] folgende Tabelle der Hauptlinien:

Stellung der Linien im Spectrum; helle Linien im	Mittlere Wellen-länge	Vor-läufiger Name	Wahr-scheinlich
Dunkelblau	482	$G\alpha$	Neu
Grünlichblau (Mitte von einem nahen Paar)	545	$G\beta$	Neu oder $Z\beta$ Lecoq
Grün	564	$G\gamma$	Neu
Citrongelb	574	$G\delta$	Neu oder $Z\alpha$
Gelb	597	$G\varepsilon$	Neu
Orange	609	$S\delta$	Neu
Roth	619	$G\zeta$	Neu
Dunkelroth . . .	647	$G\eta$	Neu

Fig. 118.

Yttria-Spectra.

Merkwürdig ist nun, dass nur im Phosphorescenzlicht diese Körper Verschiedenheiten zeigen. Mit dem elektrischen Flaschen-Funken geben alle dasselbe Funkenspectrum, so dass Crookes annimmt, er habe mit Modificationen derselben Substanz zu thun, die in der hohen Temperatur des elektrischen Funkens alle in dieselbe Modification verwandelt werden, ähnlich wie die beiden Sauerstoff-Modificationen in hoher Temperatur dieselbe Modification bilden.

Crookes zeigt ferner, dass die citrongelbe Bande, welche $G\delta$ angehört, nicht immer erscheint, so z. B. nicht bei Gegenwart von wenig Strontianerde.*)

Auch Samariumerde giebt hellleuchtende Banden im elektrischen Phosphorescenzlicht.

§ 136. Einige praktische Uebungsbeispiele nach Bunsen.
1. Cerit von der Bastnägrube: Einige Centigramm des pulverisirten Fossils mit Salzsäure eingedampft, gaben bei dem Wiederauflösen in Salzsäure und Wasser eine concentrirte Lösung von folgendem Verhalten: Bei durchfallendem Lichte zeigt dieselbe das charakteristische Absorptionsspectrum des Didyms und zwar, am deutlichsten die Hauptstreifen bei 5 und 25 (Fig. 110). Da jede Spur des charakteristischen Absorptionsstreifens der Erbinerde bei —15 (Fig. 112) fehlte, so lässt sich daraus auf die Abwesenheit der Erbinerde im Cerit schliessen. Die mit der Flüssigkeit völlig gesättigten Kohlenspitzen § 57 gaben ein Funkenspectrum, in

*) Crookes führt als interessantes Beispiel eine Erde Ya von Mariguac an, die ein Spectrum liefert, welches sich aus Samaria- und Yttriabanden zusammensetzt. Nur fehlt die citrongelbe Linie auf 103 (s. Fig. 117 Gadolinia) Crookes gelang es, dieselbe zu erzeugen, indem er 61 Yttria und 39 Samaria mit einander mischte. Er erhielt dann ein Spectrum mit der citrongelben Linie. Diese verschwand aber beim Zumischen von Strontian.

welchem gegen 10 Lanthanlinien Fig. 116 No. 4 und die ausgezeichneten Cerlinien bei 17,8, 20,9, 29,4 (Fig. 116 No. 3) auf das deutlichste hervortraten; von Magnesiumlinien war im Funkenspectrum in Wasserstoffgas nichts wahrzunehmen; dagegen giebt die am Platindraht verdampfte Flüssigkeit in der nicht leuchtenden Flamme verflüchtigt, ein schwaches Calciumspectrum, während das Funkenspectrum nur schwache Andeutungen der Calciumlinie bei —1 zu erkennen gab.

2. Gadolinit von Ytterby: Die durch Abdampfen mit Salzsäure von Kieselsäure befreite Lösung des Minerals zeigte folgendes Verhalten: Sie gab das Absorptionsspectrum des Didyms, wobei der nahe bei 5 (Fig. 111) auftretende Streifen besonders stark hervortrat; ausserdem sah man, wiewohl bei weitem schwächer, Absorptionsstreifen des Erbiums, besonders deutlich den bei —15 (Fig. 113), ferner zwar sehr schwach, aber noch deutlich erkennbar der Streifen bei 25. Am Platindraht in der Flamme behandelt gab die Flüssigkeit ein deutliches aber wenig nachhaltiges Kalkspectrum und ein schwächeres Natronspectrum. Der Funkenstrom zeigte ein fast vollständiges nachhaltiges und intensives Yttriumspectrum mit den beiden besonders schön ausgebildeten charakteristischen Liniengruppen zwischen —10 und 0 (Fig. 116 No. 2); vom Cerspectrum zeigte sich dabei nur die eine aber ausgezeichnete Linie 20,9 (Fig. 116 No. 3); Linien des Lanthans liessen sich nicht auffinden. Da das Lanthanspectrum äusserst reich an charakteristischen höchst intensiven Linien ist, die schon durch sehr kleine Mengen Substanz erhalten werden, so ist anzunehmen, dass das untersuchte Mineral entweder gar kein Lanthan oder nur unbedeutende Spuren davon enthält. Dieser Analyse nach enthielt die untersuchte Substanz durch Spectralanalyse nachweisbares Yttrium, Erbium, Didym, Cer, Calcium und Natrium.

Ueber Spectralanalyse von Orangit, Wasit, Euxenit s. Bunsen, Poggendorff Ann. 155, 375.

Capitel III.

§ 137. Indium und Gallium.

Indium und Gallium gehören zu den seltenen durch Spectralanalyse entdeckten Metallen. Früher stellte man sie neben den ihnen ähnlichen Metall Zink und Cadmium, jetzt schliesst man sie den Erdmetallen an. Verfasser folgt diesem Beispiele, indem er sie hinter den seltenen Erden bespricht.

Indium (In). Das Indium wurde 1863 von Reich und Richter in Freiberger Zinkblenden mit Hülfe der Spectralanalyse entdeckt. Es findet sich nur als spärlicher Begleiter

gewisser Zinkblenden, z. B. von Freiberg, Schlackenwald, Breitenbrunn. Auch der zinkhaltige Ofenrauch der Juliushütte bei Goslar und manche Hüttenproducte des Rammelsberges enthalten Indium. Die Quantität des Indiums in der Freiberger Blende beträgt höchstens 0,1%. Behufs der Gewinnung löst man Freiberger Zink unvollständig in Salzsäure, so dass etwas Metall übrig bleibt. Dieses übrig bleibende metalische Zink fällt das Indium neben Blei, Kupfer, Cadmium, Eisen, Zinn etc.

Man wäscht diesen Schlamm mit Wasser aus, zuletzt unter Zusatz verdünnter H_2SO_4, und löst ihn dann in Salpetersäure, verjagt die Salpetersäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure und übergiesst mit Wasser, hierbei bleibt das Blei zurück. Man versetzt mit Ammoniak in Ueberschuss, wobei Indium und Eisen als Oxydhydrat gefällt werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird in wenig Salzsäure gelöst und mit saurem, schwefligsaurem Natron gekocht. Hierbei scheidet sich Indium als schwefligsaures Salz ab. Spuren von Blei entfernt man durch Lösung in wässriger schwefliger Säure. Man kann auch das Indium mit Zink als Metall aus seiner schwefelsauren oder salzsauren Lösung fällen.

Zinkblende und die daraus dargestellten Producte waren längere Zeit die einzigen Stoffe, worin man das Indium gefunden hatte, bis es auch in zwei anderen Mineralien nachgewiesen wurde; so von Hoppe-Seyler im Wolfram von Zinnwald und von Tanner in einer Mengung von Zinkspath und Kieselzinkerz von zwei Orten in Nordamerika; doch auch in diesen Mineralien kommt es mit Zink vor (das untersuchte Wolfram zeigte sich zinkhaltig), während Schwefel dagegen nicht sein beständiger Begleiter zu sein scheint, wie man früher annahm.

Das Metall ist weich, abfärbend, Sp. G. 7,2, Schmelzpunkt 176°, Atomgewicht 113,4, zwei Verbindungsreihen bildend, eine dem Oxydul JnO, die andere dem Oxyd Jn_2O_3 entsprechend. Die Oxydulverbindungen sind wenig bekannt, die Oxydverbindungen bilden farblose Salze, die in neutralen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gelb gefällt werden. Kali, kohlensaure, phosphorsaure und oxalsaure Alkalien geben weisse Niederschläge; die mit Kali, Natron und kohlensaurem

Ammon erzeugten lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auf.*)

Die Bunsenflammen färben die Indiumsalze, wie ihr Name andeutet, sehr schön blau-roth, die flüchtigen Verbindungen (Indiumchlorid) am intensivsten. Im Spectralapparat giebt Indium zwei Linien, eine blaue zwischen G und F (λ 451 Thalen, Scala Lecoq +64.6) und eine viel schwächere violette in der Nähe von Kβ siehe Fig. 92 (λ 4101 Thalen, Scala Lecoq +100, 9). Mit starken Funken offenbaren sich noch zahlreiche andere Linien (Clayton u. Heycock phil. Mag. [5] **2**. 387).

Wleügel giebt an, dass in der Flamme noch $^1/_{3000}$ Milligramm reines Indium erkannt werden können.**)

G a l l i u m hat Lecoq de Boisbaudran 1875 in der Blende von Pierrefitte und Santander in den Pyrenäen gefunden.

Noch reicher daran ist die Blende von Bensberg am Rhein. Der Gehalt beträgt etwa $^1/_4$ % des Blendengewichts. Die Darstellung ist schwierig.

Zur Extraction des Galliums wird das galliumhaltige Mineral je nach seiner Natur in Königswasser, Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst. Man behandelt die Flüssigkeit in der Kälte mit metallischem Zink, filtrirt, während die Wasserstoffentwickelung noch ziemlich lebhaft von Statten geht, und erhitzt das Filtrat mit einem grossen Ueberschusse von Zink. Der gallertartige Niederschlag wird gewaschen und in Salzsäure aufgelöst. Man erhitzt diese Flüssigkeit von Neuem mit überschüssigem Zink und erhält einen zweiten gallertartigen Niederschlag. Durch die salzsaure Lösung des zweiten durch Zink erzeugten Niederschlages leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff, filtrirt, verjagt den Schwefelwasserstoff, fractionirt durch kohlensaures Natron und hört damit auf, sobald die salzsaure Lösung des Niederschlages die Linie Gaα λ 417,0 nicht mehr giebt. Die so erhaltenen Oxyde oder basischen Salze werden mit Schwefelsäure aufgenommen und die

---

*) Näheres über die Eigenschaften des Indium s. Graham, Otto, Chemie. V. Aufl. p. 329.

**) Bei der Untersuchung einer Mischung, welche einer Blende mit 20% E i s e n entsprach, lag die Grenze für die Nachweisbarkeit des Indiums zwischen 0,001 % u n d 0,0001 %. Dieselbe Grenze zeigte sich bei einem Gehalt von 10% Eisen, während, wenn d e r E i s e n g e h a l t auf 1% herabsank, s o g a r 0,0001 % n a c h g e w i e s e n w e r d e n k o n n t e n. Hieraus ergiebt sich, dass selbst in Mischungen mit einem sehr geringen Gehalt von Indium sich dieses auf die angeführte Weise auffinden lässt, auch wenn der Eisengehalt sehr gross ist.

Lösung vorsichtig eingedampft, bis sich keine oder fast keine weissen Dämpfe von Schwefelsäure mehr entwickeln. Man lässt erkalten und schüttelt den Rückstand mit Wasser, worin sich derselbe nach längerer Zeit auflöst. Die Lösung des fast neutralen Sulphates wird mit viel Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt. Dann scheidet man das basische Galliumsalz durch Filtration der noch warmen Flüssigkeit ab. Dieses Salz wird in wenig Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von kaustischem Kali versetzt und filtrirt; endlich leitet man durch das Filtrat einen Kohlensäurestrom, wodurch das Galliumoxyd niedergeschlagen wird. Dieses Oxyd wird nochmals mit Schwefelsäure gelöst, ein kleiner Ueberschuss von schwach saurem essigsaurem Ammoniak hinzugefügt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Unter diesen Bedingungen wird das Gallium nicht gefällt. Man filtrirt die essigsaure Lösung, verdünnt mit Wasser und erhitzt zum Sieden, wodurch der grösste Theil des Galliums niedergeschlagen wird, und filtrirt heiss. Die Mutterlauge wird concentrirt, mit Königswasser gekocht (um die ammoniakalischen Salze zu zerstören) und mit den übrigen Galliumrückständen vereinigt. Der Niederschlag, von welchem diese Mutterlauge abfiltrirt war, wird mit Schwefelsäure gelöst, mit einem geringen Ueberschusse von kaustischem Kali versetzt und die Lösung filtrirt. Diese alkalische Lösung wird dann der Elektrolyse unterworfen. Das auf der negativen Elektrode abgeschiedene Metall lässt sich leicht von derselben entfernen. Man erhitzt es in Salpetersäure, die völlig frei von Chlor und mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, etwa $1/2$ Stunde lang auf 60—70°, wäscht mit Wasser aus und kann nun das Metall als rein betrachten. (Compt. rend. 83, 636.)

In Auflösungsrückständen von Zink in Säure wiesen Delachanal und Mermet Gallium und Indium nach, und zwar 0,002 Ga und 0,05 In per 10 Kilo.

Wenn man ein Gemenge von Al_2Cl_6 und Ga_2Cl_6 mit überschüssigem Ammon behandelt, so sind die ersten alkalischen Lösungen sehr reich an Ga. Gemischte Lösungen von Al und Ga mit Na_2CO_3 gefällt, lassen zuerst hauptsächlich Ga fallen. Indium fällt durch Na_2CO_3 erst nach dem Gallium. (Compt. rend. 83, 824.)

Gallium (Ga Atomg. 69,9) liefert ähnlich Indium Oxydul- und Oxydverbindungen. Die letzteren sind am besten bekannt. Es krystallisirt in Octaëdern, deren Messung noch nicht vollendet ist; im festen Zustande besitzt es eine bläulich-weisse Farbe, während es in flüssiger Form vollkommen silberweiss und stark glänzend ist. Es schmilzt schon bei 39°,15. Die Dichte bei 23° beträgt im Mittel 5,935.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammon fällen reine Ga_2O_3-Verbindungen nicht. Auch die mit Ammonacetat und

freier Essigsäure versetzten Galliumsalze werden durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt; enthält aber die Flüssigkeit Zinksalz, so reisst das niederfallende Schwefelzink Gallium mit nieder; bei hinreichender Zinkmenge bleiben nur Spuren von Gallium in Lösung. Auch das aus neutralen Zinksalzen mit starker Säure durch Schwefelwasserstoff präcipitirte Schwefelzink enthält bei Gegenwart von Galliumsalz beträchtliche Mengen desselben. Aehnlich verhält sich Schwefelammonium.

Bei fractionirter Präcipitation einer alkalischen Zink-Galliumlösung durch Schwefelammonium, häuft sich das Gallium in den letzten Niederschlägen an, während umgekehrt bei fractionirter Fällung der neutralen oder schwachsauren Zink-Galliumlösung durch dasselbe Reagens, die ersten Niederschläge am reichsten an Gallium sind.

Galliumoxyd ist viel löslicher in NH_3 als Al_2O_3. Chlorgallium ist leicht löslich und zerfliesslich und wird in concentrirter Lösung durch H_2O unter Bildung von Oxychlorid zersetzt. Galliumsulfat trübt sich in wässriger Lösung beim Erhitzen und klärt sich beim Erkalten wieder.

Das Spectrum des Galliums ist mit der Flamme nur unvollkommen, besser mit dem Funken zu beobachten.

Hier zeigen sich zwei Linien im Violett Gaα (λ 4170, Scala Lecoq 93,7) und eine schwächere (λ 4031, Scala Lecoq 109).

Abschnitt VII.

Spectralanalyse der Schwermetalle und ihrer Verbindungen.

§ 139. **Allgemeines.** Das Verhalten der Schwermetalle und ihrer Salze ist ausserordentlich verschieden. Manche derselben geben Reactionen in der *Bunsen*flamme, z. B. Mangan, Blei, Wismuth, Gold, Kupfer, Platin, Eisen, von welchen jedoch nur einzelne (Mangan, Kupfer) für die Analyse von Werth sind; andere wieder geben mit Wasserstoff verflüchtigt Emissionsspectren, wieder andere ausgeprägte *Absorptionsspectren*, die in einer grössern Zahl von Fällen ein ganz vorzügliches Erkennungsmittel darbieten; *sämmtliche* zeigen aber ein *Funkenspectrum*, manche bereits mit dem einfachen Inductionsfunken, andere dagegen nur unter Zuhülfenahme der Leidner Flasche s. § 54—57.

Zur Beobachtung der Metallspectren ist bei den linienarmen Spectren das Taschenspectroskop genügend, bei den linienreichen ist dagegen der Bunsenapparat vorzuziehen; ja mitunter ist, da viele Metalllinien sich sehr nahe stehen (Ag und Hg), ein Apparat mit noch grösserer Dispersion vortheilhaft (Rutherfordprisma), oder aber eine *stärkere Ocularvergrösserung*.

Die angezogenen §§ 54—58 geben über Einrichtung der Beobachtungsapparate nähere Auskunft.

Als Material für die einfachen Inductionsfunken eignen sich Chlormetalle am besten; nur im Falle diese unlöslich sind nimmt man besser andere Salze in Wasser gelöst; das Hütchen mit der Flüssigkeit ist mit dem *negativen* Pol in Ver-

bindung zu setzen (kenntlich an den blauen Büschel) s. § 114 Ueber das eventuell eintretende Luftspectrum s. § 115.

Bei einem mässig langen Funken variirt das Spectrum in den verschiedenen Theilen des Funkens wenig, ausgenommen in einigen Fällen, so z. B. beim Chlormangan, wo die Linien, welche bei höherer Temperatur erst sichtbar werden, nur nahe am negativen Pol erscheinen. Verkürzt man aber den Funken, so sieht man durchweg nur das Spectrum des negativen Poles. Bringt man die Pole sehr nahe, so erscheinen zuweilen neue Linien. In der Praxis kommt dieser Fall selten vor.

Oft bemerkt man einen Transport von Substanz vom negativen Pol zum positiven. Wenn man alsdann den Strom umkehrt, so erhält man durch diese Substanz ein sehr lebhaftes Spectrum, welches zuweilen neue Linien zeigt und in dieser Weise kann man Spuren von Stoffen entdecken, die man sonst übersieht.

Gewisse sehr verdünnte Lösungen von Silbernitrat geben nur das Luftspectrum, man lockt aber das wirkliche Metallspectrum hervor durch längeres Durchschlagen der Funken, oder indem man auch den positiven Pol mit der Lösung anfeuchtet. Letztere Vorsicht kann überhaupt nie schaden.

Denjenigen Salzen, welche geneigt sind, unlösliche Verbindungen bei der Zersetzung zu liefern und die dann neben dem Chloridspectrum noch das Oxyd- und Metallspectrum geben, setzt man am besten etwas Chlorwasserstoffsäure zu.

Die Verdünnung der Flüssigkeiten wirkt erheblich auf die Intensität gewisser Linien.

Die Reinigung der Platinelektroden führt sich mit HCl oder NO_3H oder schwachem Königswasser viel leichter aus, als die der in der Flamme verwendeten Drähte. Man kann auch geschmolzene Salze untersuchen, s. o. § 117.

Feste Metalle eignen sich für die Untersuchungen mit einfachen Funken wenig. Oft geben verschiedene Metalle ganz dasselbe Spectrum, nämlich das Luftspectrum.

Nachfolgend sind die Metalle nach ihrem wichtigsten

spectralen Verhalten [gegenüber Flamme, Funke und Absorption] eingetheilt.

Diese Eintheilung macht Schwierigkeiten insofern, als manche Metalle sowohl durch Absorptions- als auch durch Flammenspectra kennbar sind (Mangan). In solchen Fällen ist das betreffende Metall in diejenige Abtheilung gebracht worden, in welche seine charakteristischste Reaction gehört, z. B. Mangan unter Absorption. Um die Uebersicht zu erleichtern und dasselbe Metall nicht zwei oder dreimal besprechen zu müssen, ist dann an betreffender Stelle das gesammte spectrale Verhalten geschildert.

Capitel I.

§ 140. Schwer-Metalle, deren Salze charakteristische Flammenspectra liefern.

Hierher gehören in erster Linie Mangan und Kupfer, in zweiter Linie Blei, Gold und Zinn, in dritter Linie Wismuth, Eisen und Platin. Die Chloride von Mn, Cu, Au, Pb und z. Th. auch von Bi, Pt und Fe zeigen schon in der Bunsenflamme Spectren. Aber nur die Flammenspectra von den ersten beiden haben Werth für die Analyse; die andren erlöschen zu schnell. Um sie dauernder zu erzeugen, benutzt man den Wasserstoff- oder Gasverflüchtiger.

§ **141. Die Verflüchtigung von Metallchloriden resp. Oxyden mit Wasserstoff** ist bereits § 50 beschrieben worden; sie giebt Spectra, die schöner sind als die der Bunsenflamme (s. § 123). A. Mitscherlich hat diese Methode bereits vor 25 Jahren mit Erfolg angewendet.

Bequemer als das § 50 empfohlene Kugelrohr dürfte nachfolgender Apparat des Verfassers sein.

Man bringt das Chlorid*) des Metalls in ein Reagensglas R, am besten von schwer schmelzbarem Glase, führt

*) resp. in einzelnen Fällen das Oxyd, bei Chrom das Oxydchlorid CrO_2Cl_2.



Fig. 119.

mittelst doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen X eine Gasröhre bis nahe zum Boden, auf welchen man die zu untersuchende Substanz gebracht hat. Ein Brennrohr b steckt in der andern Korköffnung.*) Man setzt das Rohr S mit dem Kippschen Wasserstoffapparat in Verbindung und entzündet die Flamme, welche etwa 5 cm vor dem Spalt steht, während man die Probe erhitzt, so dass der gefärbte Theil derselben (bald die Spitze, bald der Innenkegel, bald der Mitteltheil, durch den Apparat sichtbar ist. Als Spectroskop benutzt man den Bunsenapparat.

Die Spectren, welche man in dieser Weise von Chlorkupfer, Chlormangan etc. erhält, sind viel schöner als die Flammenspectren derselben Körper. Unscharfe verwaschene Banden, z. B. Mangan, zeigen, im Wasserstoff verflüchtigt, Auflösung der Banden in scharfen Linien; dabei haben die Spectren im Wasserstoffverflüchtiger viel längere Dauer als in den Flammen.

Die Spectren gehören entweder dem Chlorid (wie beim Kupfer) selbst an, oder aber dem Oxyd (wie bei den übrigen Metallen).

Blei- und Wismuth-Chlorid verflüchtigen sich erst bei Rothgluth und verstopfen bald das Rohr b. Bei diesen ist demnach ein Kugelrohr vorzuziehen.

§ 142. **Der Leuchtgas-Verflüchtiger.** Statt des Wasserstoffgases kann man auch Leuchtgas zur Verflüchtigung verwenden, wenn man sich folgenden Apparates des Verfassers bedient. Derselbe macht den Kippschen Apparat z. Th. entbehrlich.

Man setzt auf das Brennrohr b des vorgenannten Apparates einen Kork K und auf diesen mittelst einer Eisen-

---

*) Man kann auch das Rohr R horizontal einspannen und das einfach umgebogene Knierohr b zur Spitze ausziehen. Der Apparat wird dann weniger hoch und lässt sich deshalb bequemer vor den Spalt bringen.

Fig. 120.

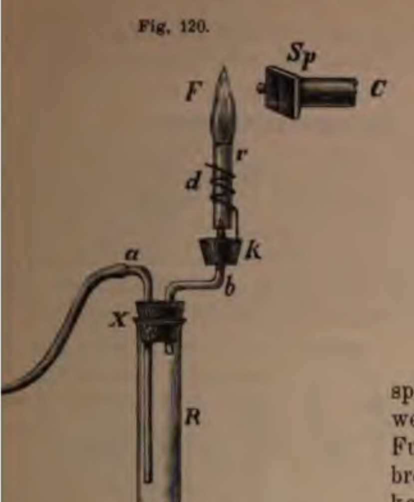


Fig. 121.



spirale d, ein Rohr, welches die Breite und Function eines Bunsenbrenners hat.*) **Man kann auch den Kork K weglassen**, wenn man
untere Ende des Drahtes d ebenfalls spiralförmig biegt
l diese Spirale über das Rohr b schiebt (s. Fig. 121). Lässt
n dann gewöhnliches Leuchtgas durch den Schlauch S
ömen, so verbrennt es bei F mit nicht leuchtender Flamme.
bt man aber auf den Boden des Reagensrohres R etwas
Cl_2 oder $PbCl_2$ und erhitzt diese, während das Gas
chströmt, so färbt sich alsdann die Flamme F und
in durch das Spectroskop (von demselben ist nur der Spalt
Collimators C in der Zeichnung sichtbar) beobachtet
rden. Das Rohr R spannt man in einen Retortenhalter.
$CuCl_2$-Spectra erblickt man in diesem Apparate mit
selben Leichtigkeit als im Wasserstoff, nur zeigt sich
Kern bei dem Leuchtgasverflüchtiger sehr breit und
niger schön gefärbt als bei der schmalen Wasserstoffflamme.
s Wismuthspectrum (s. o.) erscheint schwieriger als im
Vasserstoffverflüchtiger". $SnCl_4$ färbt die Flamme zwar
haft und giebt das Zinnspectrum (s. u.), aber die charak-
stische, bei minimalen Zinnmengen erscheinende Zinn-Linie

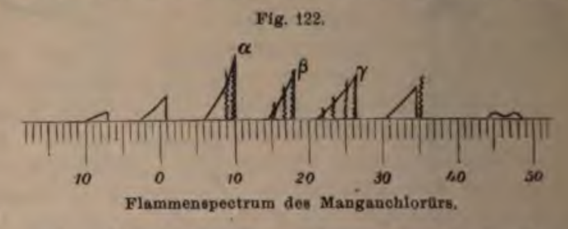
*) Man bemerkt sofort, dass der ältere Glasbrenner des Ver-
ers (s. p. 85) der Construction zu Grunde liegt.

ist viel schwerer sichtbar. Wo es auf Färbung des Innenkegels ankommt, ist die Wasserstoffverflüchtigung vorzuziehen.

§ 143. Manganverbindungen.

Manganchlorür und andre aufgeschlossene Manganverbindungen nach dem Eintauchen in Salzsäure färben die Bunsenflamme unter Sprühen grün. Die Färbung hält nur so lange an, als noch Chlor oder H Cl in der Flamme ist. Im Spectroskop erkennt man drei starke grüne α, β, γ Fig. 122, zwei schwache grünblaue und zwei noch schwächere,

Fig. 122.



Flammenspectrum des Manganchlorürs.

gelbe und gelbrothe Banden, die schon durch ihre Lage charakterisirt und von Baryt- und Borsäurebanden dadurch zu unterscheiden sind, dass ihre hellste Seite nach Violett hin liegt. Die Reaction ist viel weniger empfindlich als die der Alkalien etc., aber doch noch vollkommen empfindlich genug für den praktischen Gebrauch. Nach Cappel verräth sich dadurch $^1/_{83}$ Milligramm Manganchlorür. Dies gilt jedoch nur für das reine Salz. Im Gemenge mit andern Körpern ist die Empfindlichkeit geringer.

Mangan ist aber noch besser kennbar durch **Absorption**. Es sind desshalb seine sämmtlichen Reactionen unter dem Capitel III p. 257 übersichtlich zusammengestellt (s. u.).

§ 144. Kupferverbindungen.

Kupfer und CuO färben schon im reinen Zustande die Flamme grün, ohne jedoch eine sonderliche Spectralreaction zu geben (s. § 146). Diese tritt aber auffallend hervor beim Erwärmen der Probe mit Salzsäure und offenbart dann eine Fülle schöner Linien, die dem Chlorkupfer angehören (siehe

Tafel III und Fig. 112 No. 1) und mit dessen Verflüchtigung verschwinden.

Das Chlorkupferflammenspectrum ist eins der schönsten Flammenspectren. Es variirt nach Lecoq mit der Quantität des eingetragenen Salzes und der Dauer des Erwärmens. Lecoq unterscheidet 4 Fälle.

Erster Fall. Die Quantität des $CuCl_2$ ist beträchtlich. Die innere Flamme erscheint alsdann rothgelb und sehr hell und umgeben von einer blauen Hülle, um welche ein grüner Mantel liegt. Lecoq nennt diesen Zustand der Flamme „spinnen".

Das Spectrum ist alsdann beinahe continuirlich im Roth, Gelb und Anfang des Grün; inmitten des Grün ist der Grund von einigen sehr brillanten Banden durchfurcht, welche nach links abschattirt sind. Eine der schönsten Banden ist bei 22 (s. Tafel II No. 19). Dieser Zustand dauert nur sehr kurze Zeit und geht dann in den zweiten über.

Zweiter Fall. Es ist viel $CuCl_2$ vorhanden, aber nicht genug, um das „Spinnen" der Flamme zu veranlassen, alsdann ist sie schön blau mit grünem Mantel. Es ist dann ein schwaches continuirliches Spectrum vorhanden, auf welchem man Banden im Roth, zahlreiche Linien im Grün und Doppelbanden von Grün bis Violett unterscheiden kann. Im Grün sieht man dieselben Banden wie im Fall 1. Sehr bald ändert sich die Sache und es tritt dann Fall 3 ein.

Dritter Fall. Die $CuCl_2$-Quantität ist ungenügend, um die Flamme blau zu färben, dieselbe erscheint grünblau. Die feinen Banden im Grün sind dann verschwunden, aber die rothen Banden und die Doppelbanden, welche sich vom Grün bis Violett erstrecken, sind stets sehr deutlich. Im Grün sind Linien sichtbar, welche heller sind als der übrige Theil des Spectrums. Bei noch weiterem Erhitzen tritt Fall 4 ein.

Vierter Fall. Das $CuCl_2$ ist fast vollständig zersetzt, dann erscheint die Flamme grün, die rothen Banden, die hellen grünen Linien und die blauen und violetten Banden sind verschwunden und es bleibt nur eine breite neblige Bande von 10—41 mit Maximum in 10—25. Zwischen 25 und 41 theilt sich der schwache Grund in 2 kleine sehr schwache Banden. Dieses Spectrum erscheint auch beim Erhitzen von CuO (s. u.).

Bei Cu-Untersuchungen muss man sich dem zweiten Fall zu nähern suchen, dessen Spectrum Tafel III No. 19 dargestellt ist. Ist wenig Chlor gegenwärtig, so placirt man die Probe im Niveau der Spaltmitte, dann bemerkt man das zweite Spectrum an dem blauen Schein. Ebenso ist es nöthig, die Probe öfter mit H Cl anzufeuchten, zu trocknen und in die Flamme zu bringen. Man erkennt dann Cu-Spuren. Mehr oberhalb ist die Flamme grün gefärbt, ohne eine empfindliche Reaction zu geben.

Da bei solchen Untersuchungen die kupferhaltigen Geräthe des Laboratoriums stören, z. B. messingene Bunsenbrenner, so empfiehlt sich hiezu der Glasbrenner (s. p. 85) nach Bunsen, den Verfasser vor 14 Jahren construirte und den sich jeder Praktikant selbst machen kann.

Die griechischen Buchstaben drücken in Lecoq's Tafeln nur annähernd die Intensitäten aus, da Variationen in der Helligkeit eintreten mit geringer Aenderung der Versuchsbedingungen.

Als wichtigste $CuCl_2$-Linien bezeichnet Lecoq: α 12,5; 17,0; β 22,1; γ' 68,85; γ'' 75,58; δ 40,0. Auf die beiden Linien γ hat man bei genauen Cu-Proben seine Aufmerksamkeit zu richten.

In zweiter Linie sind zu bemerken ε 34,33, $\zeta \begin{cases} -7,42, \\ -4,77, \end{cases}$ η 11,0, θ' 62,1, θ'' 81,75.

Im Wasserstoff- und Gasverflüchtiger giebt Kupfer in Verbindung mit Halogenen dasselbe Spectrum wie in der Bunsenflamme. Von allen Chloriden der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen ist nächst dem Zinn das Kupfer das am leichtesten Flüchtige, welches zuerst sich bemerkbar macht.

Die Spectren von $CuBr_2$, CuJ_2 s. Fig. 123 erhält man rein bei der Verflüchtigung der Salze in Wasserstoffgas oder Verbrennen in Chlorknallgas resp. in Br- und J-haltigem Wasserstoff. $CuFl_2$ zeigt sein Spectrum bei Anwendung von $CuFl_2$ und NH_4Fl im Knallgas.

$CuCl_2$-, $CuBr_2$- und CuJ_2-Spectra erhielt Verfasser auch beim Verflüchtigen eines Gemenges von CuO und NH_4Cl resp. NH_4Br und NH_4J in der Bunsenflamme.

Wesentlich anders ist das Funkenspectrum der $Cu\,Cl_2$-Lösung, es zeigt: 1) enge Linien, die auch bei andern Kupfersalzen und bei metallischem Kupfer erscheinen; 2) neblige Banden, welche mit den hellen Banden des $Cu\,Cl_2$-Flammenspectrums correspondiren. Mit concentrirter Lösung und einem kräftigen Funken werden die Banden, namentlich im Violett, sehr lebhaft (s. Tafel III No. 18, wo jedoch die Banden etwas zu blass gezeichnet sind). Die Hauptlinien sind α 23,95; α^2 29,01; diese geben eine sehr empfindliche Reaction; ferner sind noch zu beachten: β 26,8; γ 3,27; δ 5,9.

§ 145. Erkennung von Chlor, Brom und Jod neben einander. Mitscherlich beobachtete zuerst, dass die Spectren von $Cu\,Cl_2$, $Cu\,Br_2$ und $Cu\,J_2$ charakteristische Unterschiede zeigen, wenn man dieselben in Wasserstoff verflüchtigt und verbrennt.

Mitscherlich empfiehlt desshalb diese Spectren, um Chlor, Brom und Jod neben einander zu erkennen.

Zu diesem Zwecke empfiehlt er die betreffenden Körper oder deren Silberverbindungen mit CuO zu mengen und in der Kugelröhre mit Wasserstoff zu verflüchtigen. AgCl mit CuO verflüchtigt liefert z. B. das $CuCl_2$-Spectrum.

Verfasser hat darauf hin die Spectren der drei Haloidsalze durch Verflüchtigung in Wasserstoff untersucht. Das Resultat ist aus beifolgenden Figuren zu ersehen, worin Lecoq's Scala zu Grunde gelegt ist.

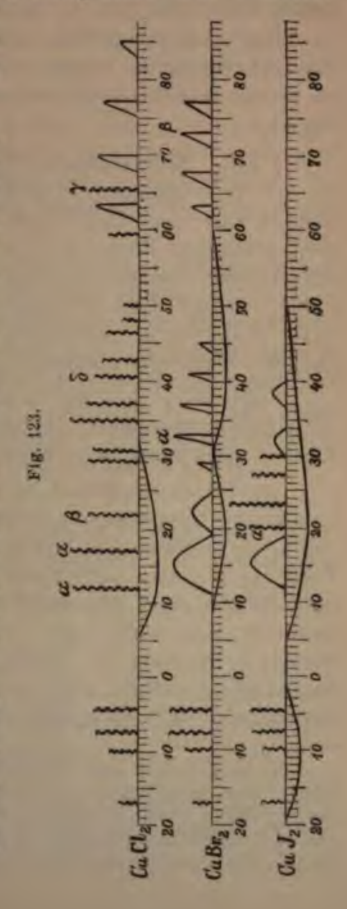


Fig. 123.

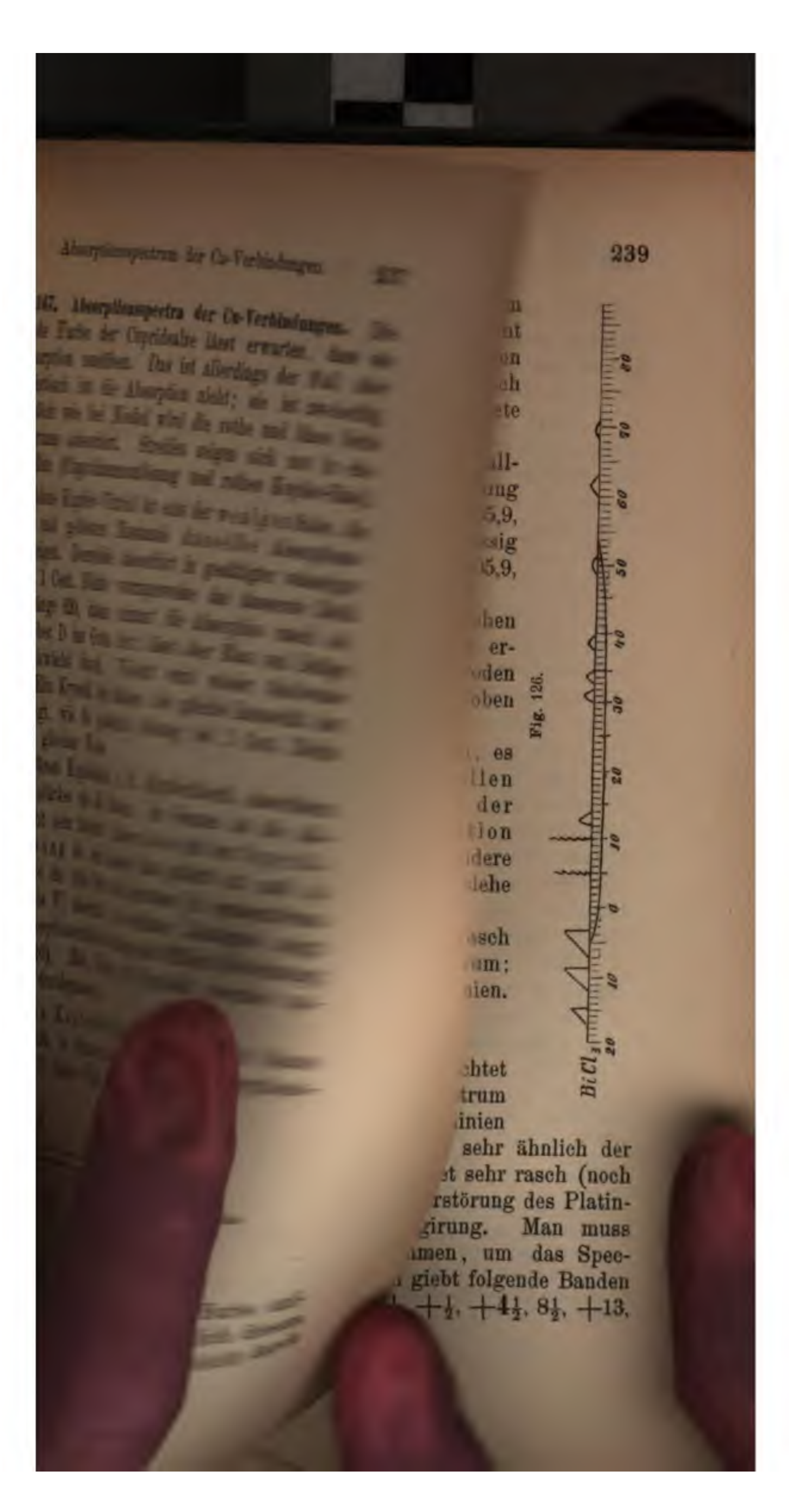
Die Linien zwischen —20 und 0 stimmen bei all Spectren überein.*) Die Linien rechts von 0 si den drei Salzen sehr merklich verschieden. $CuCl_2$ unter sich von den andern durch α (+35) und β (+12 sowie durch das blaue Band γ. Bei Bromkupfer Bande α im Blaugrün +33 und die Banden im Blau hervorzuheben. Bei Jodkupfer ist α (+20) charakt Jodkupfer zeigt das stärkste continuirliche Spectrum kupfer ein schwächeres; das schwächste Chlorkupfe

Das $CuCl_2$-Spectrum zeigt sich bei Gemeng das CuJ-Spectrum zuletzt. Die Probe erscheint so sicher und bequem, um allgemein empfohlen können.

§ 146. **Sauerstoffsalze des Kupfers.** Kupfer in der Bunsenflamme dauernde grüne Färbung Banden, die dem CuO angehören und welche oben genannten Phase der Chlorkupferreaction Linien und Banden sichtbar sind. Verfasser $CuSO_4$ in der Bunsenflamme unscharfe rothe —10, —7, —4½, eine breite grüne Bande auf und zwei blaugrüne schmälere, deren Mitte auf +

Kupfernitrat und Acetat geben im Wasserst dasselbe Oxydspectrum. In hoher Temperatur daneben eine metallische Kupferlinie (Mitscherli

Im Funken giebt Kupfernitrat ein tinuirliches Spectrum im Grün und die zwei —4½, —7; ferner die Linie[illegible] +6, 24 Tafel III No. 19.) Das Sp[illegible]heint an freie Salpetersäure gegenw[illegible] Es schw rasch ab und wird dann [illegible] matt. Zusatz kann man [illegible] Salpetersäure gelöst, [illegible] Andeutungen



n
nt
on
ch
ete

all-
ung
5,9,
sig
5,9,

hen
er-
den
oben

es
llen
der
ion
dere
ehe

sch
um;
nien.

htet
trum
inien
sehr ähnlich der
t sehr rasch (noch
rstörung des Platin-
girung. Man muss
men, um das Spec-
giebt folgende Banden
$+\frac{1}{2}$, $+4\frac{1}{2}$, $8\frac{1}{2}$, $+13$,

Fig. 126.

die Streifen des letztern zu unterscheiden. Neben der einseitigen Absorption des Roth und Orange sah Verfasser bei blauem Cu-Glase auch einen schwachen Streifen im Grün bei D $^3/_5$ E.

§ 148. Bleisalze.

Chlorblei und Bleioxyd geben schon in der Bunsenflamme eine bläuliche Färbung und zahlreiche Banden von kurzer Dauer von —10 bis 90 (Lecoq), noch besser im Knallgas (Mitscherlich); diese Linien gehören dem Bleioxyd an. Das Spectrum des Chlorbleis selbst erhält man durch Anwendung von Chlorknallgas.

Das Oxydspectrum besteht aus abschattirten Banden, deren hellste Seite nach Blau hin liegt und das nach Mitscherlich sehr an das Barytspectrum erinnnert.

Das Bunsenflammenspectrum ist zu flüchtig zur sicheren Beobachtung. Verfasser erkannte darin u. A. die Linie —7 und +18. Sehr beständig und bequem für die Beobachtung erhält Verfasser dagegen das Bleioxydspectrum durch Verflüchtigung in Wasserstoffgas, oder Leuchtgas nach § 141 und 142 wenn er Chlorblei im Glase bis zur Rothgluth erhitzte. Dann erscheint das Bandenspectrum beständig, bis die letzte Spur verdampft ist, indem die Flamme sich dabei oberhalb fahlblau färbt; man richtet das Spectroskop auf den gefärbten Obertheil der Flamme.

$PbCl_2$

Fig. 125.

Es zeigen sich alsdann zahlreiche Banden von —10 bis +90. Dieselben liegen mit ihrer hellsten stark brechbaren Seite bei —7, —4 bis —1, +6$^1/_2$, 14, 18, 25, 34, 43, 54, 60. Hauptbanden des PbO: α +18, β +14, +6,5, —7.

Nach Lecoq liegen die hellsten Stellen der wichtigsten Banden der Reihenfolge der Intensität nach bei 6,67, 14,1, 9,0, —$^1/_3$.

Aehnlich wie das Chlorkupferflammenspectrum

(s. p. 233) ist auch das Bleiflammenspectrum wandelbar, so dass die gezeichneten Linien nicht immer mit demselben Ansehen und derselben Intensität hervortreten. Zuweilen zeigen sich noch einzeln in der Figur nicht verzeichnete Streifen.

Der Inductionsfunken liefert die Metalllinien nach Lecoq's Methode. In einer Lösung von Chlorblei erhält man nur die Linie 105,9, sehr blass (s. Taf. II No. 17). Mit einer mässig concentrirten Bleinitratlösung erhält man 105,9, 34, 24,7, —3,15.

Beim Ueberspringen des Funkens zwischen Bleidrähten erscheint das Metallspectrum. Es erleidet aber dann durch Oxydation der Elektroden eine auffallende Veränderung, so dass die oben erwähnten Oxydbanden sich dazu mischen.

Das Metallspectrum ist ziemlich einfach, es zeigt die Hauptlinie α 105,95, die unter allen Umständen, selbst bei Veränderung der Funkenintensität und bei der Oxydation des Bleis, sichtbar bleibt, und zwei andere weniger wichtige Linien β 34,02, γ 9 (siehe Taf. III No. 17).

Die Elektroden bedecken sich aber rasch mit Oxyd und liefern dann das Bandenspectrum: zugleich verschwinden die meisten hellen Linien.

Fig. 126.

$BiCl_3$ 20 10 0 10 20 30 40 50 60 70 80

§ 149. Wismuthverbindungen.

Wismuthchlorid oder Nitrat mit HCl befeuchtet geben ein von —15 bis +90 gehendes Spectrum mit zahlreichen nach roth hin abschattirten Linien unter bläulicher Färbung der Flamme, die sehr ähnlich der Bleifärbung ist. Das Spectrum verschwindet sehr rasch (noch viel rascher als das Bleispectrum) unter Zerstörung des Platindrahts durch Bildung einer Wismuthlegirung. Man muss grosse Mengen $BiCl_3$ an den Draht nehmen, um das Spectrum leidlich gut zu sehen. Mitscherlich giebt folgende Banden mit ihrer schärfsten Seite: $-5\frac{1}{2}$, $-3\frac{1}{4}$, $+\frac{1}{2}$, $+4\frac{1}{2}$, $8\frac{1}{2}$, $+13$.

+17*). Die zu grosse Flüchtigkeit macht das Flammenspectrum zur Erkennung des Bi wenig geeignet.

Nach der Zersetzung des $BiCl_3$ tritt dann eine schwache Oxydlinie 49,9 auf (Lecoq, siehe Tafel III Nr. 20).

Ganz vortrefflich erhält man dagegen das Wismuthspectrum (vermuthlich das des Oxyds, wenn man $BiCl_3$ im Wasserstoff verflüchtigt. Der äussere Saum der Flamme färbt sich dadurch fahlblau (ähnlich wie durch Blei) und giebt den Obertheil des Bandenspectrums am ausdrucksvollsten. Es erstreckt sich von —15 bis +75. Ein continuirliches Spectrum bildet den Untergrund.

Hauptlinien: —8,5, —3,5, +5, +10 (s. Fig. 126).

Der Kern der Flamme ist ebenfalls gefärbt, liefert aber im Wesentlichen nur ein continuirliches Spectrum an 0 —80, aus dem merkbar die Banden 32, 35, 40, 62 und 70 hervortreten. (Mit Leuchtgas [§ 142] erhält man das Spectrum viel schwerer.)

Das Wismuthspectrum der Figur stellt nur eine Phase desselben dar. Je nach der Materialmenge und Hitze ändert sich dasselbe und es treten dann noch Streifen (unscharfe Linien) bei —15, —1 und +17 und 19 hinzu. Ferner erscheinen dann die Linien 4 und 10 als rechte Grenzen von Banden. Die Streifen 17 und 19 schwimmen ferner zu einer Bande zusammen, die von 16 bis 21 reicht.

Die Verhältnisse gestalten sich somit in ähnlicher Weise komplicirt wie beim Kupferchloridspectrum.**)

---

*) Mitscherlich's Apparat zeigt D = o, E = 18½, b = 22½, F = 35½.

**) Im Funken giebt Chlorwismuth ein ziemlich schönes Spectrum mit engen Linien. Die Lösung versprüht ziemlich stark. Hauptlinien sind:

α 49,9 (sehr empfindlich für Wismuth),
β 10,93, γ 24,32, δ 99,0.

Mitscherlich hat die Spectren von $BiCl_3$, $BiBr_3$ und BiJ_3 durch Verflüchtigung im Wasserstoff dargestellt; ist Wasser zugegen, so tritt zugleich das Spectrum des Oxyds, erhitzt man zu stark, so tritt zugleich das Spectrum des Metalls auf.

Das Oxydspectrum erhielt Mitscherlich in der oxydirenden Flamme des Knallgasgebläses.

§ 150. Zinn.

Zinnverbindungen liefern kein Bunsenflammenspectrum. Auch Knallgas giebt kein reines Spectrum derselben (Mitscherlich).

Dagegen liefern die zinnhaltigen Wasserstoff-Flammen Spectren. Wenn man nach Salet im Wasserstoffstrom eine kleine Menge von Zinnchlorid verflüchtigt, so färbt sich die Flamme blau und an ihrer Peripherie von Zinnsäure weissgelb. Der Kern ist von einem blauen, dieser von einem röthlichen Cylinder umgeben. Auf den Spalt mittelst Linse projicirt giebt der innere Kern ein continuirliches Spectrum, der blaue Mantel ein Linienspectrum mit 20 Streifen, der röthliche Mantel eine einzige Linie, die mit Liβ zusammenfällt. Durch Abkühlung der Flamme (siehe Phosphorspectrum) erhält man eine schöne carminrothe Schicht, die die Linie sehr gut zeigt.

Bringt man Brom zu, so wird der ursprünglich blaue Kern hellgrün mit continuirlichem Spectrum. Bei Zinnjodur ist der Kern gelblich. Bei beiden erscheint daneben eine Schicht, welche die der Liβ analoge Linie (λ 610) liefert. (Compt. rend. Oct. 2. 1871).

Verfasser, der diese Versuche wiederholte, indem er Wasserstoff in ein Reagensrohr R Fig. 119, das einige Tropfen $SnCl_4$ enthielt, leitete und bei F anbrannte, fand im Wesentlichen Salet's Angaben bestätigt. Bei Ueberschuss von $SnCl_4$ bildet sich eine blaue Flamme, deren unterer Theil orange ist. Die Flamme hat einen feinen gelben Saum. Verringert sich die Menge des $SnCl_4$, so verkürzt sich der blaue Theil, der rothgelbe verbreitert sich und es bildet sich ein hellleuchtender Kern; später wird der Kern mehr strontiumroth. Der rothgelbe Theil zeigt wesentlich das Spectrum von 90—120 ohne charakteristische Linien.

Fig. 127.

Um den blauen resp. rothgelben Theil für sich zu sehen, braucht man nicht durchaus eine Projectionslinse. Es genügt, die Flamme bis auf ca. 3 cm dem Spalt zu nähern und den zu prüfenden Theil derselben der Spaltmitte gegenüber zu bringen. Der Leuchtgasverflüchtiger giebt mit $SnCl_4$ dasselbe Spectrum.

Dieses bildet neben einem continuirlichen ein linienreiches Bandenspectrum von —16 bis +87. Die hellsten Banden liegen im Grün und zeigen sich nach Roth hin abschattirt, nach Blau hin scharf und durch Linien begrenzt. Hellste Linie 20. Daran schliessen sich die Banden 14—17, 5—10, s. Fig. 127.

Bläst man nach E. Vogel Luft durch Zinntetrachlorid in eine Bunsenflamme, so brennt das mitgerissene $ZnCl_4$ mit bläulicher Flamme und giebt dasselbe Spectrum.

Wenn der Flammenkern der Wasserstoffzinnflamme strontiumroth geworden ist, so verschwindet das Spectrum und es kommt dann die mit Liβ zusammenfallende Linie —5½, ausserdem zuweilen auch eine schwache Linie —8 zum Vorschein. Die Linie —5½ stellt sich bei minimaler Zinnmenge ein und bildet eine sehr **empfindliche Reaction auf Zinn.** Die Linien —5½ und —8 finden sich auch im Spectrum des blauen Theils der Flamme.

Zinnchlorür mit Leuchtgas oder Wasserstoff verflüchtigt verhält sich beim Erhitzen ganz ähnlich wie Zinnchlorid. Die charakteristische rothe Linie —5½ sieht man aber nur im Wasserstoffverflüchtiger.

Im Inductionsfunken geben $SnCl_2$ und $SnCl_4$ Reactionen, die jedoch nicht sehr empfindlich sind und concentrirte Lösung verlangen. Die Lösungen sprühen stark im Funken. Hauptlinien sind: α 63,45 und β 8,2 (siehe Tafel II No. 21); ausserdem sind noch schwache Linien 9,64 und 10,58 sichtbar, die jedoch bei eingeschalteter Leidner-Flasche viel stärker werden als α und β. Auch mit kleinen Funkeninductoren treten zuweilen ähnliche Erscheinungen hervor. Ausserdem werden bei starken Funken noch ein

*) Mit $PtCl_2KCl$ erhielt Verfasser im Wasserstoffverflüchtiger nichts als einen grünen Schein.

schwaches continuirliches Spectrum und schwache Banden sichtbar.

§ 151. **Antimon.** In der Flamme giebt Antimonchlorid unter fahlblauer Farbe ein continuirliches Spectrum von Roth durch Gelb, Grün bis Blau, welches sehr rasch verschwindet und im Grün Andeutungen von Linien zeigt. Es ist zur Analyse nicht geeignet.

Verfasser erhielt bei mit Wasserstoff verflüchtigten $SbCl_3$ eine Flamme, deren oberer Theil blos blau brannte und ein continuirliches Spectrum gab, das mit dem p. 236 erwähnten Apparat beobachtet, einzelne helle unscharfe Banden bei —7 bis —3; ferner 2—4 und 10—12 erkennen liess, falls man das $SbCl_3$ erhitzte.

Beim Nachlassen des Erhitzens verschwand das Spectrum. Zur Erkennung kleiner Mengen Antimon ist dasselbe nicht geeignet.

Mit Funken liefert Chlor-Antimon nur in concentrirter Lösung ein Spectrum Tafel III No. 23 mit kurzen Funken. Hauptlinien α —3,17, β 10,33.

§ 152. **Platina** giebt als $PlCl_4$ ein ziemlich lebhaftes Flammenspectrum von kurzer Dauer. Dasselbe steht dem Funkenspectrum an Empfindlichkeit nach. Wir besprechen desshalb Platin weiter unten.

§ 153. **Gold.** $AuCl_3$ giebt in der Bunsenflamme nach Lecoq eine prächtige grüne Farbe und schöne Banden, durchzogen von nebligen Linien von Gelb bis Blaugrün. Ausserdem zeigt sich ein continuirliches Spectrum (s. Tafel III No. 23). Ein Theil des $AuCl_3$ wird dabei reducirt. Um dieses möglichst zu vermeiden, thut man gut, das Salz getrocknet in die Flamme zu bringen. Die Hauptlinien sind α' 18,75, α'' 22,35, ferner in zweiter Linie β' 14,25, β'' 26,85, ferner γ δ ε (s. Tafel III). Im Wasserstoff verflüchtigt giebt Chlorgold $AuCl_3$ unter Grünfärbung der Flamme dasselbe Spectrum, jedoch viel schöner und andauernder.

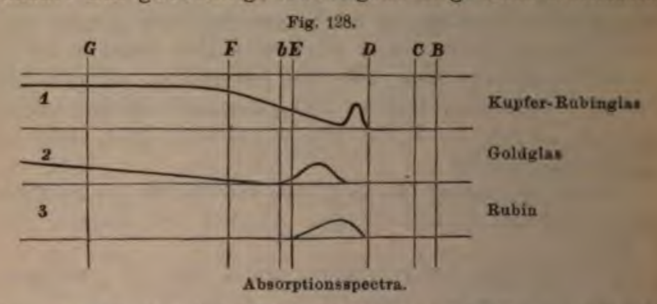
Der Funke giebt in einer $AuCl_3$-Lösung ein schönes Spectrum mit Banden und gewissen engen Linien zwischen Grün und Violett. Mit kurzen Funken sind dieselben wenig entwickelt, erst bei Verlängerung desselben treten sie auffallend hervor

(s. Tafel III No. 24). Hauptlinien sind α 1,64, β 10,05, γ 45,72 (mit kräftigen Funken erscheint γ stärker als α und β).

Mit der Verdünnung der Lösung gehen Veränderungen im Spectrum vor (Compt. rend. 77. 1152). Im Wasserstoff verflüchtigt erhält man das Spectrum des Chlorgolds (Mitscherlich).

Von Absorptionen der Goldverbindungen ist Folgendes bekannt: Das goldhaltige Rubinglas zeigt einen bestimmten

Fig. 128.



Absorptionsspectra.

Absorptionsstreifen bei E (Fig. 128 Curve 2), der auch in den falschen Rubinen sich wiederfindet. Ganz anders absorbirt Kupfer-Rubinglas (Curve 1). Echte Rubine zeigen dagegen einen mehr nach D hin gelegenen und das ganze Gelbgrün beschattenden Streifen (Curve 4). Das braunblau durchsichtige mit $FeSO_4$ gefällte Gold zeigt keine bestimmten Streifen. (Mitscherlich.)

Zweifellos wird die Untersuchung falscher Edelsteine noch manche interessante Resultate ergeben. Z. B. der mit CoO gefärbte falsche Saphyr ergiebt das Spectrum Fig. 131 No. 12, dagegen absorbirt der echte Smaragd nur einseitig bis D und lässt die blaue Seite des Spectrums hindurch.

Capitel II.

Metalle, deren Verbindungen hauptsächlich im einfachen Inductionsfunken charakteristische Spectra liefern.

§ 154. Allgemeines. Zu der vorliegenden Gruppe sind diejenigen Metalle zu stellen, deren Verbindungen vorzugsweise farblos sind (Quecksilber, Silber, Zink, Cadmium) oder

aber keine charakteristische Absorption zeigen (Nickel, Platin) und deren Dampf einer höheren Temperatur, als die Bunsenflamme giebt, zum Leuchten bedarf.

Nicht selten bemerkt man hier, dass Verbindungen, die sich bei niederer Temperatur verflüchtigen (Quecksilber), einer hohen Temperatur (Funke) zum Leuchten bedürfen, während schwere flüchtige Verbindungen (Gold) schon bei niedrigerer Temperatur (Bunsenflamme) leuchten.

§ 155. Zink und Cadmium.

Das Verhalten dieser beiden Metalle ist in spectralanalytischer Hinsicht so ähnlich, dass sie zusammengestellt werden müssen.

In der Bunsenflamme giebt Zink als $ZnCl_2$ nur schwer ein blasses unbrauchbares Spectrum, bestehend aus drei blauen Linien, dagegen als Lösung in dem Funken drei glänzende blaue, eine rothe (—12) und zwei schwache bei + 25,5 und 56 (siehe Tafel II No. 6).

In einer Lösung, die $^1/_{500}$ $ZnSO_4$ oder $ZnCl_2 + NH_4Cl$ enthält, blitzten die drei blauen Haupt-Linien α, β, γ bei 44,6, 50 und 52,58 noch deutlich zeitweise auf, namentlich wenn die Lösung HCl enthielt.

Cadmium giebt in der Flamme als $CdBr_2$ und $CdCl_2$ eher ein Spectrum als Zink, indem man die Linien α, β und δ (siehe Taf. II No. 7) leichter bemerkt, schwerer γ. Im Funken liefert aber die Lösung von $CdCl_2$ ein brillantes Spectrum, das die kleinsten Spuren Cadmium verräth. Bei Anwendung der Leidner-Flasche erscheint $Cd\alpha$ schwächer, die Linien +17,2 und +18,3 dagegen stärker.

Hauptlinien: α 30,03, in zweiter Linie β 45,38, γ 13,75, 52,85. *)

Auffallend ist die Aehnlichkeit zwischen der Gruppirung der Cd und Zn Linien. Der rothen hier entspricht eine ana-

---

*) Ueber die ultravioletten Linien des Cadmiums und ihrer Anwendung als feste Marken im Ultraviolett ist bereits § 85 p. 128 die Rede gewesen. Neuerdings hat Bell eine sehr genaue Wellenlängenbestimmung derselben gemacht. (Americ. Journ. Sc. 31, 426 und Chemical News.)

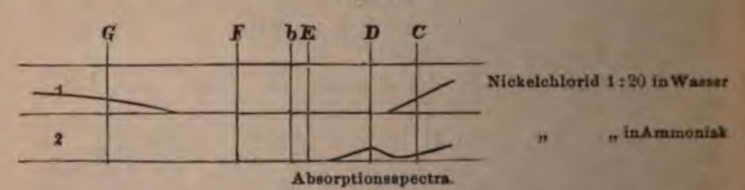
loge dort, den drei blauen Zn-Linien 3 ähnliche Cd-Linien. Charakteristisch ist, dass diese weiter nach Roth hin liegen. Solche „Portraitähnlichkeiten", wie sie Kirchhoff gesprächsweise nannte, findet man bei den Spectren ähnlicher Körper öfter, so z. B. bei Kalium und Rubidium resp. auch Caesium (vergl. Fig. 94, 99, 100). Die Linien der analogen Liniengruppen rücken um so weiter auseinander, und die Gruppe verschiebt sich um so weiter nach der rothen Seite hin, je höher das Atomgewicht des betreffenden Stoffes ist.

§ 156. Nickel.

Die Nickelverbindungen geben keine brauchbaren Flammenreactionen. Dagegen giebt Nickelchlorid ein wohl charakterisirtes schönes Funkenspectrum, das fast immer einige Cobaltlinien zeigt, namentlich Co α und Co β. Die wichtigsten der zahlreichen Linien sind: α 13,55, β 30,20, λ 50,41; in zweiter Linie: δ ε ζ (siehe Tafel II No. 10).

Die Absorptionsspectren der Nickelsalze sind trotz der ausgesprochenen Farbe wenig zur Erkennung des

Fig. 129.



Absorptionsspectra.

Nickels geeignet, weil sie charakteristische Absorptionsstreifen nicht zeigen, sondern nur einseitig resp. zweiseitig absorbiren und zwar das rothe Ende stärker als das violette. (Siehe Fig. 129 No. 1.) Auch Nickelrhodanid giebt keine Streifen, so dass die Gegenwart von Nickel die Cobaltreaction (s. u.) nicht stört.

Die blaue Lösung der Nickelsalze im Ammoniak giebt einen Streif auf D Fig. 129 No. 2, ähnlich Chromalaun; doch ist derselbe nicht sehr intensiv, so dass die Reaktion wenig empfindlich ist.

Nickel neben Kupfer wird durch den Funken schwer erkannt. So gab eine Nickelmünze mit NO_3H und

HCl gelöst eine grüne Ni- und Cu-haltige Lösung, die im Funken ein ausgezeichnetes $CuCl_2$ Spectrum gab, aber die Nickellinie +14 nur schwer erkennen liess. Es scheint, als wenn der Funken seinen Weg ausschliesslich durch Verflüchtigung der leichtflüchtigen $CuCl_2$ macht und dabei der schwerflüchtige Bestandtheil gar nicht zur Verdampfung gelangt.

Kupfer neben Zink gab dagegen die Kupfer- und Zinklinien gleichzeitig sehr gut. Die Zinklinien erschienen sämmtlich wie in Taf. II No. 5.

Um Nickel sicher neben Kupfer zu erkennen, schlug Verfasser das Kupfer aus der Nickelmünzlösung mit Zink nieder. — In einer Stunde war dies geschehen. Die abfiltrirte Lösung gab dann im Spectroskop sämmtliche Zinklinien ausgezeichnet. Die drei Cu_α-Linien schwach, aber deutlich die Nickellinie α 13,5. Es ist selbstverständlich, dass man in dieser Weise sämmtliche sogenannten elektronegativen Metalle wie Pb, Cu, Ag, Hg, Bi, Sn, Sb mit Zink niederschlagen und dann das Filtrat auf die elektropositiven Metalle Fe, Mn, Cr_2O_3, Co, Ni, Cr prüfen kann. Uran wird durch die Reduction mit Zink sofort in die Form übergeführt, die zur Beobachtung durch Absorption geeignet ist (s. u.).

Zink erkennt man schon vorher durch Funkenreaction an dem gemischten Material.

Auch durch Niederschlagen mit Rhodanammon kann man das Cu entfernen, dann mit dem Filtrat die Probe auf Kobalt und Nickel machen (s. u.).

§ 157. Silber und Quecksilber.

In der Bunsenflamme werden Silbersalze zwar reducirt, geben aber keine Linien, auch im Wasserstoffverflüchtiger und Knallgas nicht; dagegen liefert Cyansilber auch im Knallgas ein Spectrum. Mitscherlich giebt davon die beiden Hauptsilberlinien α und β im Grün an (Lecoq, Taf. III No. 15). Desto besser reagirt feuchtes Chlorsilber mit dem Funken. Ausser den beiden grünen Silberlinien sicht man dann noch mehrere in dem schwächer brechbaren Theil des Spectrums; einige im äussersten Violett werden erst im starken Funkenspectrum sichtbar.

Metallisches Silber giebt nur in feiner Vertheilung mit Blei, durch Zink reducirt, ein Inductionsfunkenspectrum mit den Linien α 14, β 24,4. Sehr schön erscheint aber das Silberspectrum mit Inductionsfunken in salpetersaurer Silberlösung, die dabei aber stark umhergespritzt wird. Zuweilen geben selbst silberreiche Lösungen nur das Luftspectrum, weil zu wenig Fluidum von Funken mitgeführt wird. Man vermeidet solches, indem man den positiven Draht ebenfalls mit der Ag Lösung befeuchtet. Die Silberlinien sind sehr leicht mit Cu α und Hg α zu verwechseln. Es empfehlen sich Apparate mit stärkerer Dispersion.

Quecksilber giebt trotz der Flüchtigkeit seiner Verbindungen kein Flammenspectrum. In der Knallgasflamme giebt nur das Cyanquecksilber ein Linienspectrum. Im Gas- oder Wasserstoff-Verflüchtiger giebt $HgCl_2$ ebenfalls keine Linien. Dagegen erhält man mit $HgCl_2$ im Funken das Metallspectrum des Quecksilbers in ausgezeichneter Weise. Es ist aber, wie beim Silber (s. o.) Anfeuchten des positiven Pols geboten. Eine Lösung des $HgCl_2$ 1 : 1000 giebt Hg α noch sehr deutlich. Das Spectrum hat unverkennbare Aehnlichkeit mit dem Ag Spectrum. Hg α und Ag α stehen sich zum Verwechseln nahe (s. Tafel III No. 16 und 17). Die wichtigsten Linien sind nach Lecoq: α 14,13, β 76,41, γ 3,0, 3,68.

Metallisches Hg und HgN_2O_6 geben dasselbe Spectrum, aber weniger glänzend.

§ 158. Platin und Palladium.

In der Bunsenflamme liefert $PtCl_4$ ein ziemlich lebhaftes Bandenspectrum von kurzer Dauer. Das Metall giebt nur mittelst sehr kräftiger Funken Metalllinien, sehr leicht aber die $PtCl_4$-Lösung selbst mit mässigen Funken. Die Lösung wird rasch zersetzt und färbt sich schwarz, liefert aber dennoch das Spectrum (Taf. III No. 25). Kurzer Funke und mässig concentrirte Lösung ist vortheilhafter. Die Hauptlinien sind: α 13,55, β 20,3, ferner in zweiter Linie: γ 31,25, δ 23,5, ε 16,8.

Platinchloridlösung $PtCl_4$ absorbirt einseitig blau, das helle und mehr röthlich erscheinende K_2PtCl_4 giebt in

Wasser gelöst und verdünnt einen verwaschenen Streifen auf der Linie F neben einer einseitigen Absorption der blauen Seite.

Palladium verhält sich dem Platin ähnlich. $PdCl_2$ giebt ein lebhafteres Linienspectrum im Funken als $PtCl_4$. Auch hier ist kurzer Funke gerathen (siehe Taf. II. No. 26). Hauptlinien sind: α 20,67, β 26,33, γ 11,08, δ 6,03, 6,97.

§ 159. **Germanium,** entdeckt von Winkler, giebt im Inductionsfunken nach Lecoq (Comptes. rend. 1886 p. 1292) ein schönes Spectrum, in welchem vorzugsweise eine blaue und eine violette Linie hervortreten, die Lecoq zu λ 468,0 und λ 422,6 (52,6 und 88,3 seiner Scala) bestimmte. Welche Salze L. anwandte, erwähnt er nicht.*)

§ 160. Metalle, die nur auf Flaschenfunken reagiren.

Von Titan, Tantal, Wolfram, Vanadin, Molybdän, Uran, Niob, den Platinoiden sind mit einfachen Inductionsfunken keine Spectren hervorgerufen worden, auch nicht mit Wasserstoff oder Knallgas.

Mit starken Flaschenfunken liefern sämmtliche Metalle Spectren. Eine Wichtigkeit für den analysirenden Chemiker haben dieselben vorläufig noch nicht, es sei denn zur Berechnung von Atomgewichten.

Ausführliche Listen der bis jetzt bestimmten Metalllinien mit ihren Wellenlängen findet man in Kayser, Spectralanalyse, Berlin bei Springer.

---

*) Mit starken Funken giebt Germanium nach Kobb folgende Linien in Wellenlängen. Wir setzen dieselben hierher, weil in andern Werken die Angaben über dieses Metall noch fehlen, nicht weil die Linien eine grössere analysische Wichtigkeit besässen.

λ	Bemerkungen.	λ	Bemerkungen.
6336	—	5131	breit diffus.
6020	sehr stark.	4813	breit diffus.
5892	sehr stark.	4742	breit diffus.
5255,5	—	4681,5	scharf schwach.
5228,5	—	4291	diffus schwach.
5209	—	4260,5	diffus schwach.
5177,5	breit diffus.	4225,5	—
5134	—	4178	diffus schwach.

(Wiedem. Ann. Phys. Chem. 1886. 29, 670.)

Die einfachen Funkenspectra der übrigen in diesem Capitel nicht erwähnten Metalle, welche sich durch charakteristische Flammen- oder Absorptionsspectra auszeichnen, sind in Capitel I und III besprochen (s. p. 222 Absatz 1).

§ 161. Untersuchung von Gemengen.

Gemenge von $CuCl_2$, $BiCl_3$ und $PbCl_2$, $MnCl_2$ geben in der Bunsenflamme nur das $CuCl_2$-Spectrum ganz deutlich und so lange dauernd, als noch Cl in der Flamme ist. Nachher verschwindet es plötzlich und es bleibt in der Flamme nur eine sehr lange dauernde grüne CuO-Farbe, deren Spectrum sich durch drei breite Banden, eine matte rothe —10 bis —5, +9 bis 20 und +25 bis 30 auszeichnet. Anfeuchten mit HCl bringt das $CuCl_2$-Spectrum nur schwierig wieder zum Vorschein, wohl aber Mangan.

Im Funken zeigt sich bei dem Gemenge $CuCl_2$, $BiCl_3$, PbCl in heisse Salzsäure gelöst zuerst das Cu Spectrum und zwar erscheinen die Linien von α—η Lecoq genau in der alphabetischen Ordnung von verschiedener Länge. Wismuth macht sich sehr gut kenntlich durch $Bi\alpha$ (+50) und Pb sehr gut durch +105. Man ruft $Bi\alpha$ und $Pb\alpha$ besser hervor, wenn man den Pol zuweilen wechselt.

Ist noch Mangan zugegen, so verräth sich dieses durch die Banden —7 +10 +18 sofort, dann durch die Linien 40—50 und bei —3. (Siehe Tafel I No. 13.)

Bei Anwesenheit von Quecksilber erscheint sogleich $Hg\alpha$ (+14) sehr deutlich, namentlich bei Polwechsel.

Die Erkennung des Silbers in Gemengen ist leicht, falls nicht Hg und Cu gegenwärtig sind. Man sieht dann die beiden grünen Silberlinien. Dieselben fallen mit $Cu\alpha$ und $Hg\alpha$ fast zusammen. Nur in Apparaten starker Dispersion erscheinen sie getrennt.

Für Silber hat man jedoch andere sehr empfindliche Reactionen; so dass der Mangel einer charakteristischen Spectralreaction kaum auffällt.

Kupfer neben Mangan mit Cl verbunden geben zunächst so lange das $CuCl_2$-Spectrum, als Chlor vorhanden ist. Sobald aber das $CuCl_2$-Spectrum verschwunden ist, kommt beim Befeuchten mit HCl das Mn Spectrum auf Momente

sehr schön zum Vorschein und blitzt beim Wiederbefeuchten mit HCl immer wieder auf, so dass es dann ganz sicher neben Cu erkannt werden kann.

Kupferchlorid und Borsäure geben ebenfalls zunächst so lange Chlorkupfer vorhanden ist, das $CuCl_2$-Spectrum. Nach Verschwinden des Cl blitzen dann die Borsäurebanden ganz deutlich auf; nachher bemerkt man das lichtschwache CuO-Spectrum.

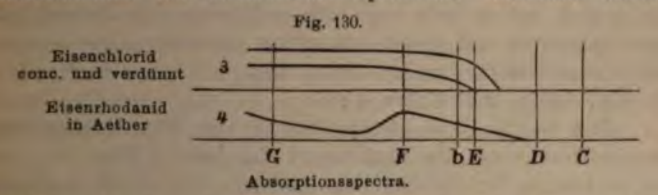
Capitel III.

Metalle, deren Verbindungen ein charakteristisches Absorptionsspectrum liefern.

§ 162. Eisensalze.

1. Flammenspectra. Eisenchlorid liefert in der Bunsenflamme ein undeutliches Spectrum. Verfasser erhielt

Fig. 130.



Absorptionsspectra.

bei Eisenchlorür anfangs ein continuirliches Spectrum, später unscharfe Linien bei −6 −3 −1 +5 +9, die bald verschwanden. Diese gehören wahrscheinlich dem Oxyd an.

Im Wasserstoffverflüchtiger giebt Eisenchlorid bei Rothgluth neben continuirlichem Spectrum von 10—30 mehrere sehr enge Linien, die noch nicht genau gemessen sind, unter denen man aber die oben genannten bemerkt.

Im Knallgas liefern Eisensalze neben den Oxydbanden auch noch die des Metalls. Diese Methoden eignen sich jedoch nicht zu Analysen.

2. Funkenspectra. Ganz vortrefflich ist das Funkenspectrum der Lösung von $FeCl_2$ und Fe_2Cl_6 zur Erkennung des Fe geeignet. Dasselbe ist Tafel II No. 8 dargestellt.

Hauptlinien: $\alpha + 21{,}8 + 19{,}33 + 23{,}38$; β 36,3; 38,25 γ 74, 28, ferner die in der Figur mit δ ε ζ η bezeichneten.

Das Funkenspectrum, welches man mittelst Metallelektroden und kräftigem Inductor und Leidner-Flasche erhält, ist sehr complicirt. Die Zahl der Eisenlinien ist dann enorm. Angström hat 450 im sichtbaren Theil des Spectrums, Cornu an 280 im unsichtbaren ultravioletten Theil des Spectrums gemessen, die mit dunklen Sonnenlinien übereinstimmmen.

3. Absorptionsspectra. Eisenoxydulsalze haben meist eine grünliche Farbe und zeigen nur eine Schwächung des Roth in concentrirterer Lösung, die aber in keinem Falle charakteristisch ist.

Analog den Eisenoxydulsalzen verhält sich das gelbe Blutlaugensalz (Ferrocyankalium). Es absorbirt 1½ cm dick in Lösung 1 : 10 nur etwas Blau.

Eisenoxydsalze, wie auch Eisenchlorid sind im neutralen Zustande oft weiss, bei geringem Ueberfluss an Säure aber stets gelb bis rothgelb gefärbt. Dementsprechend absorbiren sie, jedoch nur in sehr concentrirter Lösung, den blauen Theil des Spectrums und diese Absorption erstreckt sich je nach der Concentration mehr oder weniger weit nach Gelb (s. Fig. 130 p. 252 Curve 1).

Den Ferridsalzen analog verhält sich Ferridcyankalium, es absorbirt aber viel kräftiger als jene. Eine 1½ cm starke Lösung 1 : 100 absorbirt bis nahe F; bei 5 cm Dicke rückt die Absorption nur etwas weiter über F hinaus.

Abweichend von diesem Verhalten zeigt sich Berliner Blau in Oxalsäure gelöst, das deutlich das rothe Ende des Spectrums absorbirt.

Sehr empfindlich ist die Reaction des Rhodaneisens. Dieser intensivroth (im verdünnten Zustande rothgelb) gefärbte Körper absorbirt, ähnlich wie Fe_2Cl_6, nur viel intensiver. Schüttelt man die Lösung mit Aether oder Amylalkohol, so löst sich das Salz darin mit violetter Farbe und zeigt dann stark verdünnt eine erhebliche Aenderung der Absorption, es erscheint durchsichtig für Blau und zeigt einen Schatten im Blau-Grün (siehe Müller's Spectren Fig. 59 No. 2 und Fig. 130 No. 2).

Das Spectrum der Eisenoxydsalze verschwindet natürlich, wenn man die Lösungen derselben mit Zink reducirt. Mitunter stört das Absorptionsspectrum des Eisens bei Untersuchung anderer Metallsalze, dann ist Wegschaffung desselben mittelst Zink gerathen.

§ 163. Chromverbindungen.

1) Flammenspectra liefern die Verbindungen des Chroms nicht.

2) Funkenspectra. Cr_2Cl_6 in Lösung giebt ein wohl ausgeprägtes Funkenspectrum, bestehend aus Linien und Banden. Letztere erscheinen bei kurzen Funken nicht, wohl aber bei langen; alsdann nehmen aber die engen Linien an Intensität ab und ein continuirliches Spectrum tritt hinzu. (Aehnliches geschieht auch unter gleichen Umständen bei Fe, Co, Ni.) Unter den zahlreichen Linien sind charakteristisch in erster Linie α 24,50, in zweiter Linie 85,58, 83,7, 82,3 (siehe Tafel II No. 11).

3) Absorptionsspectra. Die Chromverbindungen sind höchst charakteristisch gefärbt. Die Farben der Chromoxydulsalze sind noch wenig bekannt. Die Chromoxydsalze zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Wasser gelöst, ohne Zusatz weiterer Reagentien eine verwaschene Bande auf D (Sonne) liefern (siehe Fig. 132 No. 8).

Chromoxyd existirt in zwei Modificationen, als violettes und grünes. Durch Kochen verwandeln sich die Lösungen der violetten Salze, z. B. Chromalaun, in grüne. Die Absorption ändert sich dadurch erheblich. Die Absorptionsbande auf D erweitert sich nach Roth hin bis Wellenlänge 650 (s. Fig. 132 No. 9) und zeigt sich erheblich intensiver. Eine Lösung des violetten Chromalauns von 2,5 cm Dicke liefert keinen intensiveren Streif, als eine gleich starke Lösung des grünen Chromalauns von 1,5 cm Dicke. Das Roth wird, der Farbe der Lösung entsprechend, vom grünen Salze stärker, das Grün aber zwischen E und F schwächer absorbirt, als von dem violetten Salze.

Das äusserste Roth von a ab, welches die violette Lösung durchlässt, wird von der grünen absorbirt (vergl. No. 8, 9).

Eine grüne wässrige Lösung des Chromchlorids

verhält sich ganz analog. Dagegen zeigte die Lösung desselben Salzes in Alkohol ein von dem der wässrigen Lösung verschiedenes Spectrum, das durch Fig. 132 No. 11 charakterisirt ist.

Das Spectrum der festen Chromidverbindungen weicht aber sehr bestimmt von dem ihrer Lösungen ab.

Der feine Streif im Roth zeigt sich noch unbestimmt im festen violetten Chromalaun, er ist jedoch etwas nach Gelb hin verschoben (siehe Fig. 132 No. 10); seine Wellenlänge beträgt 660. Statt der nach beiden Seiten verwaschenen Bande zwischen C und E, die die Lösung des violetten Salzes zeigt (siehe No. 8), erblickt man in dem festen Salze einen kräftig mit Wellenlänge 640 einsetzenden Absorptionsstreif, der nach D hin abnimmt. Dann tritt eine Absorption des Raumes zwischen F und D ein. Das Blau wird zwischen F und G besser durchgelassen als von der Lösung. Total verschieden davon ist das Spectrum des festen violetten Chromchlorids, welches gerade den Theil des Roths bis Wellenlänge 640 kräftig absorbirt, den der violette Chromalaun hindurchlässt, dagegen das von diesen kräftig absorbirte Orange und Dunkelblau leicht hindurchgehen lässt; ausserdem zeigt sich eine mässige Absorption des Raumes zwischen F und D. Das Spectrum des festen grünen Chromalauns weicht selbstverständlich sehr erheblich von dem Spectrum des festen violetten ab.*)

Wässriges Chromchlorid und schwefelsaures Chromoxyd verhalten sich ganz analog. Bei grünem Chromoxydglas ist die Absorption so weit nach B hingerückt, dass dieselbe nicht mehr als Streif sondern einseitig erscheint. Aehnlich verhalten sich Chromoxydsalze in concentrirter Salzsäure gelöst.

Im Lampenlicht, dass im Spectroskop eine weitere Ausdehnung nach Roth zeigt als Himmelslicht, bemerkte Verfasser ausser dem breiten verwaschenen Streif auf D noch einen schmalen, scharfen Asorptionsstreif jenseits C sowohl bei der grünen als bei der violetten Modifikation des Chromoxyds (s. Curve 8 u. 9).

Er hat die λ 665, liegt fast genau in der Mitte zwischen C und B, auf Theilstrich 50 eines Apparats, welcher B auf —235, C auf —17 und D auf 0 zeigt. Ein von Brewster in concentrirten Lösungen von oxalsaurem Chromoxyd-

*) S. H. W. Vogel, Untersuchungen über Absorptionsspectren (Berichte der Berl. Akademie d. W. 1878 S. 409).

kali, zwischen B und a beobachteter Streifen, stimmt damit nicht überein.*)

Die Linie λ 665 zeigt sich in der Lösung des grünen Salzes merklich nach links verschoben und fällt mit B Fraunhofer zusammen.

Fällt man Chromoxyd mit Ammoniak, so erkennt man bei sehr hellem Licht in dem Niederschlag ebenfalls einen Absorptionsstreif auf D.

Eine Lösung von Chromalaun 1 : 100 verlangt zur deutlichen Sichtbarkeit des Absorptionsstreifens eine Schicht von $2^1/_2$ Cubcm. Dicke.**)

Verdünnte Lösungen beobachtet man desshalb am besten in der Richtung der Axe (s. p. 56) des gefüllten Reagensrohres. Enthält dasselbe eine Flüssigkeitsschicht von nur 10 cm hoch, so kann man damit bequem Chromalaun in Lösungen 1 : 400 noch spectroskopisch entdecken, bei noch grösseren Verdünnungen braucht man nur die Schicht der Lösung entsprechend zu verstärken.

Gegenwart von Eisenchlorid hindert die Reaction nicht, ist jedoch der Eisengehalt sehr stark, so dass die Reaction des Oxyds bis nach E $^1/_2$ D reicht, so wird der Absorptionsstreif gleichsam in den Eisenschatten hinübergezogen.

Man kann aber die Chromreaction sofort rein erhalten, wenn man die Mischung mit Zink und Salzsäure reducirt. Diese Chromreaction ist daher für die qualitative Analyse von Werth.

Chromoxydhydrat in Ammoniak gelöst erscheint pfirsichblüthroth und absorbirt Grün und Gelb, indem ein Schatten zwischen E und D entsteht, der allmählich nach F hin abnimmt.

Saure chromsaure Salze, sowie freie Chromsäure absorbiren sehr kräftig die ganze blaue Seite des

---

*) Verfasser beobachtet noch bei Chromalaun einen zweiten feinen Streif zwischen C und D, dessen Lage noch nicht genau bestimmt ist (s. No. 8).

**) Chromhydrat giebt mit organischen Farbstoffen Lacke. Bei näherer Untersuchung derselben wird man sicher einen finden, der auf Chrom eine ebenso empfindliche Spectralreaction gewährt, als wie z. B. Purpurin auf $Al_2O_6H_6$.

Spectrums, je nach der Concentration weicht die Absorption mehr oder weniger weit nach Grün zurück (siehe Müller's Spectra p. 64 No. 4). Das neutrale gelbe chromsaure Kali absorbirt viel schwächer als das rothe.

Eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ 1 : 100 löscht bei 1,7 cm Dicke b noch aus und lässt E eben durch. Eine Lösung 1 : 1000 ist blassgelb und lässt F bei 4,7 cm Dicke noch schwach erkennen. Alle übrigen nach Blau gelegenen Strahlen werden absorbirt.

Nach Sabatier (Compt. rend. 103, 49) ergeben Chromsäure und Chromate fast dieselben Werthe der Absorption, sodass die Absorption durch ein Alkali-Bichromat, gelöst oder nicht, derjenigen der Chromsäure identisch ist, die es enthält. Bei Chromsäure geht das Roth ohne Veränderung durch.

Die äusserst kräftige Absorption chromsaurer Salze für das blaue Licht empfiehlt sich in solchen Fällen, wo man letzteres ganz ausschliessen will. Charakteristisch ist diese Reaction nicht.

Chlorchromsäure (CrO_2Cl_2) giebt als rothbrauner Dampf eine einseitige Absorption, bestehend in Auslöschung der blauen Spectrumseite.

Linien sind nicht kennbar (Unterschied von dem sehr ähnlichen Untersalpetersäuredampf und Bromdampf).

Mit Wasserstoff verflüchtigt und verbrannt giebt CrO_2Cl_2 eine hellleuchtende Flamme, die grünen Chromoxydrauch absetzt und am untern Ende beim Brenner eine schönes Emissionsspectrum zeigt, bestehend aus Banden, die ihre hellste Seite nach Violett hin zeigen und nach Roth hin sich abschattiren und ähnlich dem Bunsenflammenspectrum (s. Fig. 90) in der Abschattirung Linien erkennen lassen.*)

*) Stoney und Reynolds haben das Spectrum eingehend beschrieben. Die Banden liegen nach Beobachtung des Verfassers (in einem Apparate, der Kα −23, Liα −18, Tl +18,25, Sr +57, Kβ 217,3 zeigt) mit ihrer scharfen stärker brechbaren Seite auf −12,5, −4,5, +2,5, +10, +24. Diese Banden zeigen sich sämmtlich rechts durch eine scharfe Linie begrenzt und schattiren sich in der Breite von 2—4 Theilstrichen ab. Ausserdem finden sich noch 2 nach beiden Seiten unscharfe Banden bei +13 bis 17 und −20 bis −16.

Die Reaction wird z. Th. gestört durch das durch Glühen des gebildeten Chromoxyds veranlasste continuirliche Spectrum.

Dennoch kann man es, wie Verfasser fand, sehr gut zur Erkennung kleiner Mengen Chrom benutzen. Man schmilzt dasselbe in schwer schmelzbarem Reagensglas erst mit Salpeter (um Chromate zu bilden), dann mit ein wenig Kochsalz, lässt erkalten und giesst etwas englische Schwefelsäure auf, spannt das Ganze in den Wasserstoff- oder Leuchtgasverflüchtiger Fig. 119, 120 und erwärmt die Probe. Eine ganz minimale Menge Dampf reicht dann hin, um die Banden —12, —4,5 +2,5 und +10 sichtbar werden zu lassen, namentlich am untern Theil der Flamme.

Die Reaction ist bei Gegenwart andrer farbiger Körper, welche die charakteristische Chromatfarbe verdecken (s. o.), sicher die empfindlichste für Chrom, welche existirt. Chromsaures Kali schmilzt man direct mit einer Prise Kochsalz im Reagensrohr zusammen und trocknet dieses dann vollständig aus, da H_2O das CrO_2Cl_2 zersetzt. 4 Milligramm $K_2Cr_2O_7$ liessen im Gasverflüchtiger das Spectrum der CrO_2Cl_2 noch sehr schön erkennen. Die Flamme färbt sich dabei violett und der aufsteigende rothe Dampf ist auch bei dieser kleinen Quantität merkbar.

Bei 1 Milligramm zeigt sich die violette Flammenfarbe nur für wenige Secunden, so dass man aufpassen muss um das Spectrum zu erblicken.

Die Grenze der Empfindlichkeit liegt somit bei 2 Milligramm = 0,2 %.

Chromchlorid in Wasserstoff verflüchtigt giebt kein Spectrum.

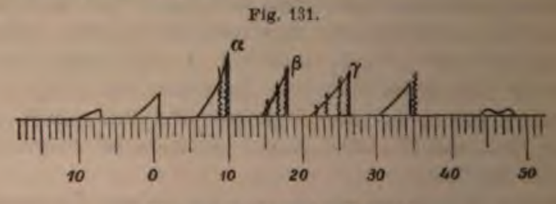
§ 164. Manganverbindungen

geben ganz ausgezeichnete Spectralreactionen sowohl mit Flamme als auch mit Verflüchtiger und Funken und durch Absorption.

1. Flammenspectrum. Bringt man Manganvitriol am Draht in die Flamme, so bemerkt man von einer Färbung nichts. Dieselbe stellt sich aber sofort ein, wenn man die Probe mit HCl befeuchtet und dann glüht. Die Flamme

färbt sich dann unter Sprühen deutlich grün, ähnlich wie Baryt. Das $MnCl_2$ dissociirt und dann erscheinen auffällige grüne Banden, die in Charakter und Lage merklich von Baryt- und Borsäure-Banden (s. Abschnitt VIII) abweichen. Die Banden gehören dem Oxyd an, haben ihre scharfe Seite nach Violett hin und lassen in ihrem Halbschatten helle Linien erkennen, namentlich bei stärkerer Dispersion (Fig. 131). Dieselben stimmen mit gleichliegenden Linien im Funkenspectrum (s. u.) überein. Die hellsten stark brechbaren Seiten der Hauptbanden liegen bei +10 +17 +26. Bei sehr heisser Flamme erkennt man neben gedachtern Banden auch noch eine in Fig. 131 fehlende Linie im Violett dicht neben der $K\beta$ Linie (Lecoq Sc. 108, λ 404). Die Reaction gestattet die Erkennung von etwa $1^1/_2$ % Mangan neben Eisenoxyd. Die Banden verschwinden wenn die Salzsäure verdampft ist und bleibt dann eine schwarze Perle zurück.*)

Fig. 131.



Flammenspectrum des Mangans.

Chlormangan und Manganoxyd mit Salzsäure liefern anfangs unter Sprühen und Grünfärben der Flamme ein continuirliches Spectrum, das dann rasch schwächer wird und die grünen Banden α und β (Fig. 131) deutlich hervortreten lässt, später erscheinen die Linien γ und δ; α und β bleiben am längsten sichtbar. Im Knallgas giebt Manganchlorür ein höchst brillantes Spectrum, das neben den Linien des Oxyds noch einige des Metalls zeigt (Mitscherlich).

2. Im Kugelrohr-Wasserstoffverflüchtiger (s. § 50) giebt $MnCl_2$ unter Grünfärbung der Flamme ein

*) Wenn man das Spectroskop mehr auf den Saum als auf das Innere der Flamme richtet, so verstärkt sich der schwache Streifen bei 45 sehr merklich.

ausgezeichnet schönes Spectrum, wenn die Probe in der Kugel zum Rothglühen erhitzt ist. Sämmtliche von Lecoq verzeichnete Linien und Banden sind viel besser sichtbar als in der Bunsenflamme. Was in letzterer als verwaschene Bande erscheint, zerfällt im Wasserstoffverflüchtiger in Linien. Im Leuchtgasverflüchtiger erscheint das Spectrum ebenfalls, aber weniger schön. Die Probe gestattet Nachweis sehr kleiner Mengen Mangan s. p. 232.

3. Funkenspectrum. Sehr brauchbar für die Analyse ist das Funkenspectrum der $MnCl_2$ - Lösung nach Lecoq's Methode.

Hier zeigen sich verschiedene Spectra je nach der Entfernung der Pole, bestehend aus engen Linien und schattirten Banden. Bei Entfernung der Pole erleiden die engen Linien nur eine Intensitätsveränderung, die beschatteten Banden modificiren sich aber erheblich, wie die Vergleichung der Spectren Tafel II Nr. 12 und 13 zeigt. Das Spectrum mit kurzem Funken beobachtet man auch bei langen Funken dicht am negativen Pol, in einiger Entfernung davon sieht man aber nur das zweite Spectrum.

In dem Spectrum mit kurzen Funken treten α 43,85; 46,23; 48, und β 96,38 als Hauptlinien auf. Diese treten aber in dem Spectrum des langen Funkens zurück, dafür treten hier die schattirten Banden als Hauptsache hervor, die hellste Seite derselben liegt rechts und stimmt in ihrer Lage völlig mit der hellsten Seite der schattirten Banden des Flammenspectrums Fig. 131 überein.

Die wichtigsten Streifen bei Mittelfunken sind:

Bande α (identisch mit α des Flammenspectrums) 9,67; 8,75.
" β (identisch mit β des Flammenspectrums) 17,67; 16,47; 15,38.
" γ 43,90; 46,23; 48,0 δ (in der Flamme nur schwach) 1,0; 0,15, — 67.
" ε (identisch mit γ des Flammenspectrums) 26,8; 25,25; 23,72; ausserdem ζ η ϑ (s. Tafel II No. 18).

Die Verschiedenheit der Funkenspectra des Mangans ist darauf zurückzuführen, dass bei kurzen Funken mehr das Metall-, bei langen mehr das Oxydspectrum zum Vorschein

kommt. Das Spectrum des Manganoxyds bildet einen wichtigen Bestandtheil des Bessemerflammespectrums.

4. Absorptionsspectra. Mangansalze zeigen eine blasse Rosafärbung, die ein charakteristisches Absorptionsspectrum nicht erwarten lässt. Die Salze lassen sich aber leicht in gut absorbirende höhere Manganverbindungen überführen.

Die Mangansäure MnO_3 liefert grüne Salze, deren Absorptionsspectrum bei starker Verdünnung dem des Chlornickels ähnelt (s. Fig. 129).

Uebermangansäure giebt ein ausgezeichnet schönes Bandenspectrum, das bei der höchst intensiven Rosa-Färbung des Lösung nur in der äussersten Verdünnung merkbar ist. MnO_4K-Lösung 1 : 1000 lässt nur das Spectrum rechts von D und links von F $^2/_3$ b durch. Bei einer Lösung von 1 : 4000 zeigen sich die ersten Absorptionsstreifen bei F und D, bei einer Verdünnung 1 : 10000 erscheinen 5 selbstständige Streifen (s. Fig. 132 Curve 1).

Diese haben schon Brewster und Gladstone beobachtet. Ausser diesen 5 Streifen zeigt MnO_4K noch einen schwerer erkennbaren zwischen F und G. Das Spectrum des festen Salzes erscheint dem ähnlich, die Streifen haben in demselben die gleiche Lage wie im Lösungsspectrum, dennoch weicht letzteres im Charakter von ersterem ab (vergl. Fig. 132 No. 2). Es erscheinen zwei neue Streifen zwischen G und F. Der Streif rechts von F ist im Spectrum des festen Salzes kräftiger als im Lösungsspectrum (falls man gleich stark gefärbte Schichten untersucht).

In dem Lösungsspectrum ist ferner der zweite Streif von D ab der intensivste, in dem andern Spectrum der erste neben D gelegene; ihm folgt in Intensität der vierte Streif, dann der fünfte. Der zweite Streif, der im Lösungsspectrum der stärkste ist, erscheint in dem Spectrum des festen Stoffs als der schwächste. Der Zwischenraum zwischen den fünf Streifen erscheint in dem Lösungsspectrum klarer als in dem Spectrum des festen Stoffs (s. Fig. 132 Curve 1 und 2).

Das Absorptionsspectrum der MnO_4H gewährt eine vorzügliche Reaction auf Mangan. Wenn man einen manganhaltigen Niederschlag oder ein nicht chlorhaltiges Mangansalz mit etwas

Salpetersäure kocht und dann ein wenig PbO_2 hinzuschüttet, so bildet sich augenblicklich Uebermangansäure, die sich einerseits schon durch die rothe Färbung, andererseits durch die Absorptionsstreifen sofort verräth. Am deutlichsten ist der Streif α.

Die optische Reaction der MnO_4H als Probe auf Mn ist viel empfindlicher, als die bekannte Schmelzprobe mit Na_2CO_3. Ein Tropfen $MnSO_4$-Lösung 1 : 100 giebt mit NO_3H und PbO_2 die Reaction sofort.

Concentrirte Mangansalzlösungen geben jedoch diese Reaction nicht direct, weil bei Ueberschuss von Mangan die gebildete MnO_4H von dem unveränderten Mangansalz zersetzt wird. Man muss daher einen unbekannten Stoff zunächst in grösserer Menge auf Mangan untersuchen; giebt er damit die Reaction, so enthält er nur kleine Mengen von Mangan; giebt er keine, so wiederholt man die Reaction mit kleinen Mengen, z. B. einem Tropfen einer verdünnteren Lösung. Stellt sich dann die MnO_4H-Reaction ein, so ist Mangan reichlich vorhanden.

Diese Reaction zeigt sich jedoch nur in chlorfreien Lösungen. Salzsaure Lösungen, die man auf Mangan prüfen will, fällt man mit Na_2CO_3 und wäscht etwas aus. Eine Probe des Niederschlags giebt bei Mangangehalt mit NO_3H gekocht und dann mit PbO_2 versetzt sofort die Reaction, resp. beim Verdünnen (s. o.). Bei Salzgemengen, die einen grossen Eisenüberschuss enthalten, z. B. 400 $FeSO_4$ auf 1 $MnSO_4$, erscheint die Reaction schwieriger. Fällt man jedoch solche Lösung mit NH_3 oder NH_4HS und kocht eine Probe des Niederschlags mit NO_3H und schüttet PbO_2 zu, so erscheint die rothe Farbe sofort. Bei sehr schwachem Mangangehalt oder bei sehr starker Färbung der Flüssigkeit durch andere Metalle etc. geben die Absorptionsstreifen den Mangangehalt ganz sicher an. (Man muss, um die Streifen zu sehen, die Lösung absetzen lassen. Beim Filtriren durch Papier wird sie zersetzt.) Gegenwart von Kupfer stört die Reaction nicht!

Die Manganstreifen sind noch wahrnehmbar bei einem Gehalt 1 : 125,000 in Schichten von $1^1/_2$ cm Dicke.

Bei Lösungen 1 : 250,000 fangen die Rosenfarbe und gleichzeitig die Streifen an zu verschwinden.

Morren fand, dass, wenn man $KMnO_4$ mit rauchender SO_4H_2 übergiesst und geschmolzenes Kochsalz einwirft, ein bräunlicher Dampf entsteht, der 8 Absorptionslinien zwischen 66—84 zeigt (Na = 50, Sr = 98 s. Zeitschr. f. analyt. Ch. 8, 405). Färbt man eine Löthrohrperle von chlorsaurem Kali mit Mn-Salz vorsichtig blassroth, so erkennt man im Mikrospectroskop ebenfalls die MnO_4K Linien (Horner).

§ 165. Benutzung des Absorptionsspectrums beim Titriren mit übermangansaurem Kali. Brücke empfiehlt die Beobachtung des Absorptionsspectrums der MnO_4H bei Titrirung von Eisenoxydul neben viel Eisenoxyd. In solchen Fällen ist die Rosenfärbung kein sicheres Kennzeichen des Endpunkts der Reaction, wohl aber das Auftreten der Absorptionsstreifen in dicker Schicht. Aehnliches ist der Fall bei Titrirung von Eisen mittels MnO_4H in kobalthaltigen, also rosa gefärbten Flüssigkeiten (Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 266).

Behufs Beobachtung von Absorptionsspectren in zu titrirenden Lösungen empfehlen wir folgende Aufstellung: Man setzt in der Nähe des Fensters das Glas mit der zu prüfenden Flüssigkeit auf einen Spiegel und sieht mit dem in einen Halter gespannten Taschen-Spectroskop durch die Oberfläche oder Seitenwand in schiefer Richtung von oben nach unten hinein, während man titrirt, so dass das reflektirte Himmelslicht ins Spectroskop fällt.

Sehr schätzbar ist die Beobachtung der Absorptionsstreifen für Rothblinde, welche die Färbung der MnO_4 2 gar nicht beurtheilen können.

§ 166. Cobaltverbindungen.

1. Flammenspectrum. Dieses ist nicht sehr charakteristisch. Man bemerkt eine Rosenfärbung*) und bei Gegenwart von HCl zwei schwache Banden bei 4,67 und 6,72.

2. Funkenspectrum $CoCl_2$ Lösung giebt nach Lecoq's Methode im Funken ein vorzügliches Spectrum mit

*) Im Wasserstoffverflüchtiger bemerkte Verfasser keine brauchbare Spectralreaction.

zahlreichen hellen Linien (s. Taf. II No. 9), von welchen besonders charakteristisch die folgenden sind: α 18,25; 18,75; β 21,9; γ 41,33; δ 24,20; in zweiter Linie: β 21,28; ε 13,30; ζ 42,95; η 98,95; θ 62,9.

3. Absorptionsspectra. Cobaltoxydulsalze sind stets gefärbt und geben sehr charakteristische Absorptionsspectra, z. Th. für sich, z. Th. durch Ueberführung in andere Verbindungen. Die Spectralerscheinungen, welche sie unter verschiedenen Umständen darbieten sind ziemlich complicirt und hängen z. Th. zusammen mit der Bildung verschiedener Hydrate. Bekannt ist, dass schon Hitze die Farbe des rosenrothen $CoCl_2$ in Blau verwandelt (unter Wasserverlust). In noch auffallenderer Weise ändert sich das Absorptionsspectrum der Cobaltchloride in verschiedenen Lösungsmitteln.

Festes rothes krystallisirtes Cobaltchlorür löscht das Roth bis zur Linie C stark aus, weniger stark das Gelb und Grün zwischen D und F und das Indigo jenseits Wellenlänge 460. Am besten werden Hellblau und Orange durchgelassen. Eine Lösung des Salzes von derselben Farben-Intensität wie ein fester Krystall zeigt bei aller Aehnlichkeit der Farbe ein anderes Spectrum. Das Roth ist weniger ausgelöscht, der Raum von C bis über D (Wellenlänge 570) durchsichtig, von dort ab beginnt ein breiter Absorptionschatten, der sich je nach der Concentration mehr oder weniger weit nach Blau hin ausdehnt. Von Blau wird der Raum von λ 450—410 am wenigsten absorbirt; nachher steigt die Absorption wieder. Ganz auffällig ändert sich dieses Spectrum, wenn man CoCl Lösung eindampft, bis sie blau erscheint. In der H_2O-Lösung des blauen Cobaltchlorids zeigen sich in dünner Schicht zwei ausgezeichnete Banden (Fig. 132 No. 15); die eine, blässere, zwischen C und D ist von zwei dunklen Linien, deren λ 609 und 622 beträgt, eingefasst, die mit Wellenlänge 622 ist die dunklere; die andere stärkere Bande setzt nahe a sehr intensiv ein, nimmt jenseits B in ihrer Intensität ab und ist dicht bei C mit einer dunkleren Linie abgegrenzt, deren Wellenlänge 650 beträgt.

Schon beim Erhitzen der rosenrothen Cobaltchloridlösung wird diese violett und zeigt ausser der Absorption im Grün

eine violette Farbe und Streifen im Roth. Der eine dieser Streifen stimmt mit dem Streifen links von C Fig. 132 No. 15 überein, der andere viel schmälere fällt mit der linken Seite des zweiten Streifs No. 15 (λ 622) zusammen.

Mit absolutem Alkohol giebt violettes Cobaltchlorür eine schöne himmelblaue Lösung, aber ein anderes Spectrum als blaues wässriges $CoCl_2$. Es zeigen sich zwei Banden im Roth und Gelb (s. No. 14). Diese sind nach der stärker brechbaren Seite hin verschoben, ihre Lage ist λ 700—630 und 610—585; beide sind breiter als die analogen Streifen der wässrigen Lösung und zeigen einen weniger hellen Zwischenraum als letztere. Die Ränder des Streifens bei D erscheinen dunkler als die Mitte, wenn auch nicht so auffällig, wie beim zweiten Streif bei D in Curve 15. Der erste Streif zeigt eine grössere Intensität bei C, dicht dabei eine lichtere Stelle (s. Curve 14). In concentrirter Lösung fliessen beide Banden zusammen und ausserdem wird noch eine dritte sichtbar, die mit λ 545 einsetzt und sich nach Blau hin abschwächt, sie bildet ein Analogon zu der gleichgelegenen Bande im Cobaltglas. Das Spectrum gehört wahrscheinlich dem wasserfreien Chlorid an.

§ **167. Haupt-Cobaltreaction.** Ein merklich abweichendes Spectrum zeigt Cobaltrhodanid. Chlorcobalt mit Rhodanammon in wässriger Lösung versetzt, färbt sich intensiver rosenroth. Schüttelt man die Lösung mit Amylalkohol und etwas Aether, so geht der Cobaltrhodanid in letztern über und bildet eine prachtvoll blaue Flüssigkeit mit ausgezeichnetem Absorptionsspectrum, das schon C. H. Wolff beschrieben und zur quantitativen Cobaltbestimmung empfohlen hat (Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 38). Dasselbe ist so intensiv, dass es nach Wolff noch einen Gehalt von 0.0000258 g metallisches Cobalt per Cubikcentimeter erkennen lässt, so dass diese Cobaltreaction alle übrigen, welche die Chemie kennt, weit an Empfindlichkeit überragt. Das Spectrum besteht aus einer kräftigen Bande, die von B über C sich fast bis D Fraunhofer erstreckt und in nicht zu verdünnten Lösungen noch einen zarten, schmäleren Absorptionsstreif nahe D im Grün zeigt, der mit der sich bei feuchtem

er zeigenden Luftlinie δ [Angström] zusammenfällt
e die schematische Darstellung in Figur 132 No. 16).

Ebenso interessant und nützlich für die Erkennung ist
Spectrum des Cobaltglases Fig. 132 No. 12. Dasselbe
rbirt das äusserste Roth bis λ 715, zeigt einen kräftigen
aschenen Streif von λ 670—640, einen schwächeren von
5—570 und einen dritten noch schwächeren bei λ 545
tzenden, der nach Blau hin allmählich verläuft. Bei
serer Dicke und stärkerer Färbung fliessen der erste und
te Streif zusammen und der dritte verbreitert sich; bei
stärkerer Färbung wird nur Blau durchgelassen. Ana-
verhält sich die vor dem Löthrohr erhaltene blaue Cobalt-
. Diese Reaction ist von Vortheil bei der Untersuchung
Gläsern und Löthrohrproben, namentlich wenn die blaue
ltfarbe durch die Gegenwart anderer färbender Metalle
eckt ist.

1875 beobachtete Verfasser*) dass ähnliche Streifen auch
rischgefällten Cobalthydrat sichtbar sind, wenn man
elbe mit Kali niederschlägt und in der Flüssigkeit suspen-
betrachtet. Der dritte Streif (λ 545) ist nur undeutlich
en ersten Momenten der Fällung kennbar, er dehnt sich
iner allgemeinen Absorption der blauen Spectrumseite aus
. 132 No. 13).

Der Streif auf D zeigt in beiden Spectren dieselbe Lage
l. Figur No. 12 und 13), namentlich mit seiner rechten Seite.
s dehnt er sich beim Glase mit seinem Halbschatten um
mmm Wellenlänge weiter nach Roth aus. Dagegen zeigt
der erste Streif, sowie der Anfang der Absorption des
ersten Roth bei dem Cobalthydrat sehr merklich nach rechts
ckt. Die Wellenlänge des ersten Streifs betrug beim
$H)_2$ 660—630. Die Absorption des äussersten Roth setzte ein
λ 700. Der erste Streif erscheint somit im Cobaltglas (s. o.)
lem stärker brechenden Mittel, entsprechend dem Kundt'schen
tze (siehe § 77) nach Roth hin verschoben. Die übrigen
fen nicht, oder doch nur unbedeutend. Der Zwischenraum
chen den Streifen erscheint beim Cobalthydrat verwaschener
eim Cobaltglase.

Die Uebereinstimmung der Spectren zweier Körper, wie
ltglas und Cobalthydrat, die ausser dem Cobalt und Sauer-
gehalt weder in ihren physikalischen, noch in ihren chemischen
nschaften etwas gemein haben, ist jedenfalls auffallend.

*) Berichte der D. chem. Gesellsch. 1875, S. 1533.

Um die Reaction zu beobachten, nehme man ausgekocht luftfreies Wasser, weil sich sonst das blaue Cobalthydr rasch oxydirt und grünlich wird. Sehr verdünnte Co C Lösungen geben nur den Streif im Roth. Eine Lösung v $CoCl_2$ 1 : 500 gab mit Aezkali gefällt den rothen Streif noch deutlich. Beim Fällen mit Ammoniaküberschuss lö sich das CoO_2H_2 darin auf, indem es sich höher oxydi alsdann vorschwindet die Reaction des CoO_2H_2, es entste eine braune Flüssigkeit, die die blaue Seite des Spectrums b Gelb auslöscht. Die Fällung mit Ammoniak ist daher z Erkennung des Niederschlagsspectrums weniger zu empfehle als die Fällung mit Kali.

Die zehnfache Menge von Eisen und Chrom verhinde diese Cobaltreaction, dagegen stört Nickel sie nur weni Eine Lösung von 2 $CoCl_2$ und 100 $NiCl_2$ giebt mit KO gefällt einen grünen Niederschlag, in dem die Streifen a α und β ganz deutlich hervortreten. Bei 1 $CoCl_2$ a 100 $NiCl_2$ erkennt man noch deutlich den Streif α.

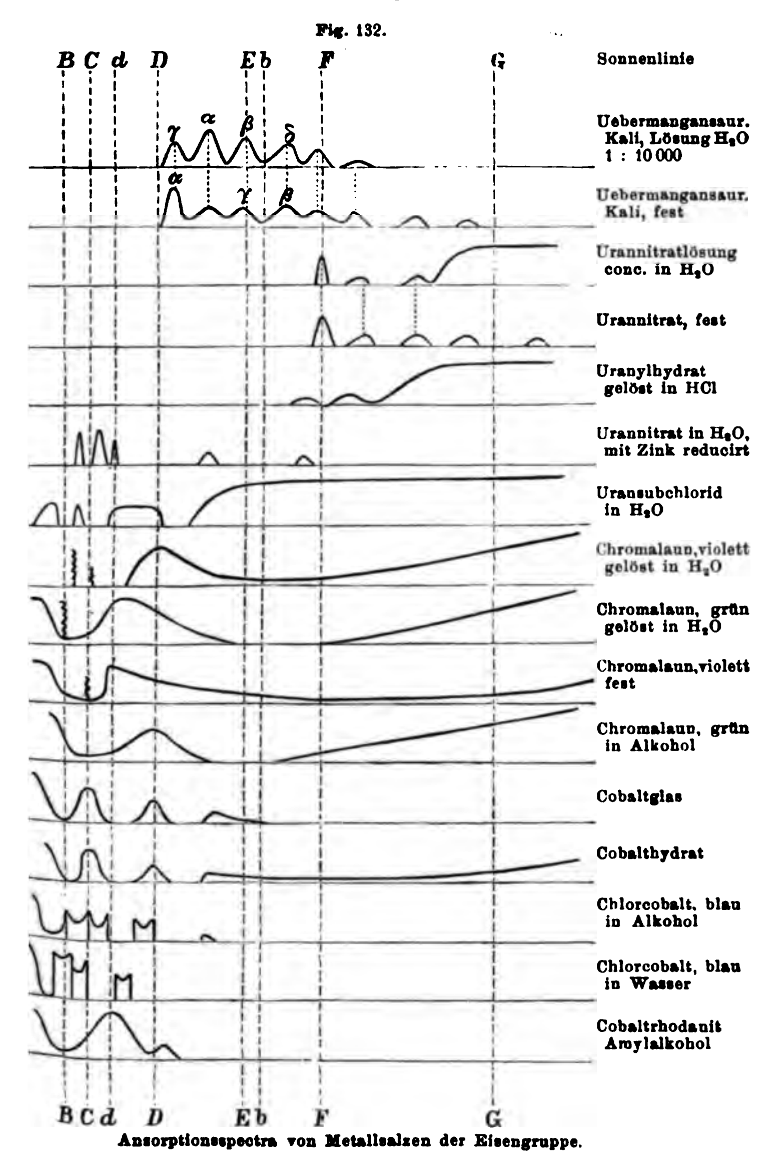
Doch ist die Rhodancobaltreaction der Hydratreaction a Empfindlichkeit weit überlegen.

§ 168. Cobaltrhodanür zur Erkennung von Co neben F und Ni. Zimmermann hat nachgewiesen, dass sich Cobal rhodanür und Nickelrhodanür leicht von Eisenrhodanid trenne lassen (siehe Liebig's Annalen, Bd. 199; Berichte d. D. chem Gesellsch. 12, 2254). Letzteres wird durch Natriumcarbona gefällt, die beiden ersteren nicht.

Darauf gründet sich der folgende, vom Verfasser ge fundene Weg zur bequemen und sicheren Erkennung von Co balt neben Eisen und Nickel.

Die Lösung, welche das Eisen als Oxyd enthalten mus wird mit Ueberschuss von Rhodanammon, dann mit kohle saurem Natron versetzt, so lange, bis die blutrothe Far der Rhodanidlösung der rostgelben des Ferridhydrats Pla gemacht hat, nachher filtrirt und das Filtrat im Reagensro mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen Amy alkohol und Aether geschüttelt. Diese Mischung nimm das Cobaltrhodanür mit grosser Begierde aus der wässrig Lösung auf und scheidet sich alsdann als blaue Flüssigke auf der wässrigen Lösung schwimmend, ab. Die bla

Fig. 132.



Absorptionsspectra von Metallsalzen der Eisengruppe.

Farbe verräth den Cobaltgehalt sofort. Ist Nickel gegenwärtig, so erscheint die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit mehr grün. Es offenbart sich aber die Gegenwart von Cobald in diesem Falle sogleich durch den ausgezeichneten Absorptionsstreif zwischen C und D, namentlich bei Lampenlicht. Die Reaction lässt an Empfindlichkeit und Bequemlichkeit nichts zu wünschen übrig. Selbst bei einer Mischung von 400 Theilen Eisenchlorid mit 1 Theil Cobaltchlorür zeigt sich das Cobaltchlorür nach dieser Methode noch mit der grössten Deutlichkeit, so dass die Empfindlichkeitsgrenze noch sicher jenseits dieses Verhältnisses liegt. Ebenso zeigt sich diese Cobaltreaction noch ganz deutlich in einem Gemenge von 1 Theil Cobaltchlorür und 200 Theilen Nickelchlorür.

Aether allein extrahirt das Cobaltrhodanrür nur ungenügend aus der wässrigen Lösung, besser dagegen Amylalkohol; bei weitem am besten wirkt aber die Mischung beider.

Säuert man das vom Ferridhydrat getrennte alkalische Filtrat an, so färbt es sich augenblicklich roth, weil noch eine kleine Menge Eisenrhodanid gegenwärtig ist, die sich in der alkalischen Lösung nicht verräth. Dieselbe geht beim Schütteln mit Aether und Amylalkohol ebenfalls in diesen über und trübt die Cobaltreaction. Man muss letzere daher mit der nicht eingesäuerten Flüssigkeit vornehmen.

Die Lösung des Cobaltrhodanürs in reinem Aether zeigt genau dieselben Streifen wie die der Lösung desselben in Amylalkohol und genau an derselben Stelle. Die Nickelrhodanürlösung giebt keine Streifen, sondern nur eine allmählich nach Gelb hin abnehmende Auslöschung des Roth und andererseits eine Auslöschung des Violett. Hat man kein Eisen oder nur sehr wenig in Lösung, sondern nur Cr, Mn, Zn und dergl. so kann man mit Rhodanammon versetzen und sofort mit Amylalkohol und Aether ausziehen.

R h o d a n k a l i u m ist zu dieser Trennung nicht geeignet. Ist Eisen als Ferrosalz gegenwärtig, so führt man es in Ferridsalz über.*)

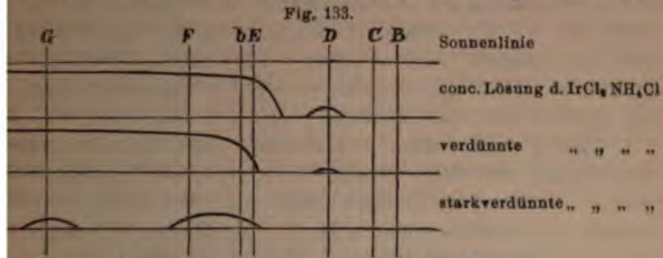
---

*) Weiteres über die Absorptionsspectra der Cobaltsalze hat Russel publicirt, s. Berichte d. D. chem. Gesellsch. 81, 50. Proc. Royal S. **32**, p. 32, 258—72 (1881).

§ 169. Iridium.

Von den Reactionen der Iridiumsalze sei hier die vom ·fasser beobachtete und anderwärts nicht publicirte er-

Fig. 133.



Absorptionsspectrum des Iridiumammonchlorids.

ihnt, wonach die wässrige conc. Lösung von $JrCl_2$ NH_4Cl i einseitiger Absorption des Blau einen Streifen auf D giebt. i starker Verdünnung verschwindet derselbe und dabei löst ih die einseitige Absorption in zwei Banden auf, eine auf G, e andere zwischen F und b E (s. Fig. 133).

§ 170. Uranverbindungen

lden bekanntlich mit Sauerstoff, Chlor etc. zwei Reihen von rbindungen, wie UO_2 und UO_3, die wiederum Hydrate id Salze bilden; in der ersten Reihe erscheint das Uran rwerthig, in der zweiten Reihe tritt es sechswerthig auf id nimmt man ein zusammengesetzes Radikal Uranyl UO_2 diesen Verbindungen an. Das Uranoxyd UO_3 kann sich t Säuren zu sogenannten Uranoxydsalzen, z. B. $UO_2(NO_3)_2$ $+ 6H_2O$, aber auch mit Basen zu Uranaten verbinden, B. $K_2U_2O_7 + 3H_2O$.

Die Farbe der „Oxydulsalze" ist dunkelgrün, sie oxy-ren sich höchst energisch. Die Oxydsalze sind gelbgrün färbt, das Oxyd löst sich in schmelzendem Glas mit gelb-üner Farbe auf und bildet das stark fluorescirende inaglas.

Die Uranverbindungen liefern weder Flammen- noch (im fachen Funken) Funkenspectra, dagegen charakteri-ische Absorptions- und Fluorescenzspectra.

Das bekannteste Salz, das Urannitrat $UO_2N_2O_8 + 6\ H_2O$ das in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, liefert in concentrirter Lösung ein Absorptionsspectrum mit 2 Streifen, einen auf F, den andern links davon (Figur 132 Curve 3). $UO_2(HO)_2$ in Salzsäure gelöst giebt dieselben Streifen, jedoch verwaschener. In dicker Schicht verschwinden die Streifen und es tritt allgemeine Absorption der blauen Seite des Spectrums ein.

Morton und Bolton*) erwähnen noch mehrere Absorptionsbänder zwischen F und H. Dieselben erkannte Verfasser im festen Salze sehr gut bei Anwendung von Sonnen- oder elektrischem Licht (s. Fig. 132 No. 4). Betrachtet man festes Urannitrat unter dem Mikrospectroskop, so sieht man in Folge des auffallenden Lichts neben dem Absorptionsspectrum im Grün ein auffallendes Fluorescenzspectrum, bestehend aus mehreren lichten Streifen, die sofort verschwinden, wenn man das reflectirte Licht abdeckt.

Den auffallenden Unterschied der Absorption zwischen dem festen und gelösten Salze zeigen No. 3 und 4. Im ersteren bemerkt man zwischen b und h fünf Banden, deren erste schmalste mit F (Fraunhofer) zusammenfällt, die Lage der ersten vier Banden ergab sich nach Wellenlängen λ: I (auf F) : 486, II : 425—465, III : 460—450, IV : 440 (Mitte). Im Spectrum der wässrigen Lösung erkennt man nur die ersten drei Banden, davon die dritte nur schwierig; von Wellenlänge 450 ab tritt dagegen eine allgemeine Absorption des blauen Spectrumendes ein.

In Alkohol gelöst ist die Reaction des Salzes zwar ähnlich, aber dennoch von der der wässrigen Lösung bestimmt verschieden in Bezug auf Lage und Charakter der Streifen. Der Streif auf F ist bei der alkoholischen Lösung von gleichem Gehalt viel schwächer, der dritte Streif dagegen viel stärker als bei der wässrigen Lösung. Der Streif auf F hat bei beiden Lösungen dieselbe Lage, die beiden anderen Streifen sind dagegen in der alkoholischen Lösung, wie schon Morton und Bolton bemerkten (a. a. O.), merklich nach Violett hin verschoben. (Nach Kundt's Angabe sollte man

*) Chemical News 28, 47, 113, 164, 233, 244, 257, 268.

in der stärker brechenden Flüssigkeit das Gegentheil erwarten.)

Bemerkenswerth ist ferner, dass die Lage der ersten 4 Streifen des festen Urannitrats mit der Lage der letzten 4 Streifen des festen übermangansauren Kalis auffallend übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung der Lage der Absorptionsbanden total verschiedener Körper begegnet man im Gebiete der Salze und Farbstoffe öfter. Insofern ist die Lage der Streifen, so charakteristisch sie bei Gasspectren erscheint, bei den Spectren fester und gelöster Stoffe nicht charakteristisch (siehe § 77).

Uranylhydrat in HCl gelöst und das grüne Uranglas (Annaglas) geben ein ähnliches Spectrum wie Urannitrat, nur sind die Streifen nach links verschoben (Fig. 132 No. 5). Auch die alkalische Lösung von Urannitrat in überschüssigem kohlensaurem Ammon giebt ein Absorptionsspectrum, in welchem die Streifen nach Gelb hin verschoben erscheinen.

Die Intensität der Banden ist bei verschiedenen Salzen verschieden, nimmt aber fast immer nach der brechbaren Seite hin schnell ab. Einfache und Doppelsalze derselben Säure zeigen im festen Zustande meist verschiedene Spectren.

Die einfachen und Doppelacetate, deren Absorptionsspectra im festen Zustande sehr verschieden sind, zeigen in Lösung genau dasselbe Spectrum, ebenso Sulfate etc.

Verschiedene Lösungsmittel verrücken die Banden. Wärme wirkt ähnlich und vermindert auch die Fluorescenz.*)

---

*) Nach Morton veranlasst Wärme bei Urannitratlösung Intensitätsvermehrung der Streifen ohne Bandenverschiebung. In kohlensaurer Uranammonlösung ist dagegen die Verschiebung der Banden nach Roth hin durch Erhitzung sehr merklich, sie betrug bei Streifen I auf $104{,}_2$ = 1,6 Theilstriche, bei dem zweiten 0,9, bei dem dritten 1,7 bei 86° C.

Uebermangansaures Kali zeigt ebenfalls eine Streifenverschiebung durch Hitze. Morton giebt die Lage der Banden für Natrium = 50 folgendermaassen an:

kalte Lösung 24° C.: 54,7, 63,3, 72, 80,6, 88,9
heisse Lösung 86° C.: 53,8, 62,4, 70,8 79,8, 88

(Chemical News 28, 114).

Manche basischen Doppelsalze des Urans zeigen continuirliche Fluorescenzspectren, einige in Combination mit Bandenspectren. (Americ. Chemist III, 361. 401. IV, 1. 41. 81.)

Viel charakteristischer ist das Spectrum der Uranoxydulsalze. Dieses kann man in einfachster Weise erhalten, indem man Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure zu einer Uranoxydsalzlösung fügt. Nach kurzer Zeit erscheinen dann im Spectrum der Flüssigkeit ein intensiver Doppelstreifen im Orange (Fig. 132 Curve 6) und ein schwächerer, aber doch höchst charakteristischer im Grün bei E und ein breiterer bei F im Blau. Eine Urannitratlösung 1 : 200 zeigt diese Streifen in ausgezeichneter Weise nach dem Behandeln mit Zink schon in Schichten von Reagensglasdicke ($1^1/_2$ cm), verdünntere Lösung in dickeren Schichten, wenn man senkrecht in das Reagensglas hineinsieht. Die Reaction ist demnach auch zur Auffindung kleiner Mengen Uran verwendbar. In sehr verdünnten Lösungen ist nur α sichtbar.

Dieses Absorptionsspectrum ist eines der interessantesten, welches unorganische Körper bieten; es ist für Uran höchst charakteristisch. Weder Eisen noch Chrom, noch Cobalt noch Nickel, noch Zink noch Thonerde hindern die Reaction.

Bei unvollständiger Reduction und Verdünnung der Lösung bleibt neben der beschriebenen Absorption noch die Oxyd-Absorption im Blau sichtbar (s. No. 3). Genaue Lage der Oxydul-Streifen: I B $^1/_2$ C II, C $^1/_3$ d, III auf d, IV D $^3/_5$ E, V b $^5/_6$ F. Zimmermann's Zeichnung (Zeitschrift für analyt. Ch. 23, 221 und Tafel I) weicht davon mehrfach ab. Zunächst zeichnet derselbe Banden jenseits B und A nach Ultraroth hin. Hier liegen zweifellos fehlerhafte Bezeichnungen der Fraunhoferlinien vor. Dann zeichnet derselbe den Mittelstreif II schmal, I u. III breiter und giebt die Lage von IV auf D $^1/_2$ E an, ferner zeichnet er noch eine Absorption im Blau.

Wenn man Uransalze mit Salzsäure und Zink längere Zeit behandelt, so wird nach Zimmermann die Farbe schmutziggrün und endlich hyacinthroth, dann ändert sich nach Z. das Spectrum und es tritt neben dem Streifen B$^1/_2$C noch eine breite Bande zwischen D und d und eine links von B

(No. 6)*) neben einer allgemeinen Absorption von D $^1/_2$ E an auftritt: es bildet sich dann U_4Cl_3. Bei Gegenwart von SO_4H_2 findet nur Reduction zu Oxydulsalz statt.

Im oxalsauren Uranoxydul erscheinen die Bänder der Lösung nach dem rothen Ende hin verschoben. Verfasser fand, dass salpetersaures Uran in Lösung mit Oxalsäure versetzt und durch das Licht reducirt ein Spectrum liefert, in dem zwar der Absorptionsstreifen D $^3/_5$ E im Gelbgrün stark nach D hin verschoben war (um 4 Scalentheile des p. 41 erwähnten Apparats von Schmidt), die Streifen im Roth aber ihre Stelle nicht verändert hatten.

Capitel IV.

Praktische Beispiele zur Spectralanalyse von Metallsalzgemengen.

§ 171. Eine Mischung von blaugrünlicher, an Cu-Salz erinnernder Farbe. Dieselbe wurde in die Flamme gebracht; sie gab unter Grünfärbung bald verlöschende Banden von —10 bis —5, dann breite grüne Banden 10—25 und breite Banden bei 30 und 37; keine violetten Banden: Gegenwart von CuO; Abwesenheit merklicher Mengen von Chlor. Behandlung der Probe mit HCl ergab in der Flamme nur Chlorkupferbanden (Abwesenheit von Alkalien, Erdalkalien, Mangan). Im Gasverflüchtiger zeigte sich das Gleiche. Im Funken ergaben sich die Linien α, α^1, β, γ, δ Tafel III No. 18: Gegenwart von Cu. Zwischen den zwei Hauptkupferlinien α und β zeigte sich bei 26 eine grüne Doppellinie: Gegenwart von Magnesia, ferner 2 blaue Linien bei $44^1/_2$ und 50, und eine rothe Linie bei —12: Gegenwart von Zink.

Um sich der Gegenwart von Mg zu versichern, wurde die Lösung der Stoffe mit Rhodanammon gefällt; dadurch schlug sich Cu nieder. Das Flüssige wurde abfiltrirt und auf seine Neutralität geprüft. Dann die Probe mit Alkannin gemacht.

*) Die Figur ist insofern umgezeichnet, als wir die Linie A bei Zimmermann als B deuten.

Es zeigte sich sofort der Mg streif s. § 125.

Mit Blauholz nach § 127 auf Alaun geprüft, ergab sich keine Al_2O_3-Reaction.

Somit enthält das Gemenge Kupfer, Zink, Magnesia. Prüfung der Lösung mit $AgNO_3$ ergab nichts; dagegen ergab sich mit $Ba(NO_3)_2$ die Gegenwart von H_2SO_4. Die Salze waren somit Sulfate.

§ 172. **Gelbliches Gemenge von in Wasser löslichen Salzen.** Von denselben wurde eine concentrirte Lösung in Wasser hergestellt. Dieselbe absorbirte ähnlich Fig. 130 No. 1 Vermuthung auf Eisen!

Ein Tropfen davon mit Wasser verdünnt gab mit Rhodanammon intensive Rothfärbung, beim Ausschütteln mit Aether in dünner Lösung schöne Rosafarbe mit Absorption s. p. 251.

Ein Theil der Originallösung wurde mit Zink und HCl behandelt und dadurch reducirt. Die Lösung erschien dann grünlich.

Auf D fand sich kein Streifen (Abwesenheit merklicher Mengen Chrom), dagegen zeigte sich das Spectrum Fig. 132 No. 6: Uran.

Der Rest der Lösung wurde mit Rhodanammon in Ueberschuss versetzt, dann aus der dunkelrothen Flüssigkeit das Eisenoxyd mit Na_2CO_3 (s. p. 266) vorsichtig gefällt, filtrirt und das Filtrat mit Amylalkohol und Aether ausgeschüttelt: Resultat schöne blaugrüne Flüssigkeit. Die grüne Nuance deutet auf Nickel; Cobalt verrieth sich durch den intensiven Absorptionsstreif auf d (s. Fig. 132 No. 16).

Da die Flüssigkeit HCl enthielt, so wurde ein Theil der Lösung mit Na_2CO_3 gefällt, ausgewaschen, in NO_3H gelöst und die Manganprobe mit PbO_2 gemacht. Keine Färbung.

Im Funkenspectrum untersucht, ergab sich ausser Eisen-, Cobalt- und Nickellinien nichts. In der Flamme ebenfalls nichts, auch bei Zufügung von Säure.

Resultat: Gemenge von Eisen (Ferrid), Uran, Cobalt, Nickel.

Fernere Beispiele s. § 162.

Verfasser ist weit entfernt, mit Spectralanalyse Alles machen zu wollen. Er will nur den Beweis liefern, dass dieselbe nicht nur zur Erkennung der alkalischen Erden und

Alkalien von Werth ist, sondern dass sie auch bei Prüfung auf Schwermetalle eine ganz ausserordentliche Erleichterung und in vielen Fällen viel empfindlichere Reactionen gewährt als die gewöhnliche nasse Analyse. Dies gilt aber nicht nur für viele Schwermetalle und Erden (Zn, Cd, Ur, Co, Cr, Mn, Sn, Cu, Hg, Bi, Al_2O_3, MgO), sondern wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, auch für Verbindungen der Metalloide, wie BoO_3, P, NO_2, Br, J etc.

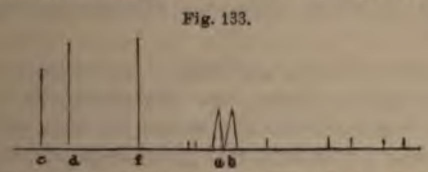
Capitel V.

Verschiedenes über Metallspectra nach Lockyer.

§ 173. Ueber lange und kurze Metalllinien im Funkenspectrum. Wir theilten bereits § 52 mit, dass man in dem mit Leidner Flasche verstärkten Funkenspectrum zweierlei Linien wahrnimmt, Metalllinien und Luftlinien, und dass die ersteren hauptsächlich dicht an den Polen sichtbar werden.

Lockyer beobachtete, dass die verschiedenen Linien ein

Fig. 133.



Funkenspectrum des Zinks im Blau nach Lockyer.

und desselben Metalls im Funkenspectrum verschiedene Länge haben. Manche treten nur punktartig an dem Metallpol selbst auf, andere erstrecken sich mehr oder weniger weit nach dem andern Pol hinüber, während die Luftlinien als ununterbrochene Banden von einem Pol zum andern gehen.*) Um diese Erscheinung wahrzunehmen, dürfen die Pole nicht allzunahe stehen.

---

*) Phil. transact. V. 163. P. 1 p. 253; ferner: Lockyer, Studien zur Spectralanalyse. Leipzig bei Brockhaus.

Zu gleicher Zeit zeigt sich, dass einzelne Linien ungleich in der Breite sind, am breitesten am Pole selbst, schmäler und schmäler werdend weiter davon; dass ferner mit Verminderung des Luftdrucks die kürzeren Linien verschwinden, nur die längeren sichtbar blieben und die breiteren sich verschmälern. Diese Verminderung des Drucks erreicht man, wenn man die Metallpole in Glasröhren einschliesst und die Luft auspumpt.

So stellt sich das Zinkfunkenspectrum im Blau bei gewöhnlichem Drucke und sehr starker Dispersion nach Lockyer wie Fig. 133 dar. Reducirt man den Luftdruck auf 35 bis 40 mm, so vermindern die pfeilspitzenartigen Linien a und b ihre Breite, reducirt man den Druck noch mehr, so verschwinden a und b und erscheinen nur zuweilen als Punkte an den Polen, ebenso c, während d und f ihre Länge beibehalten und nur ihre Brillanz vermindern. [c d f sind identisch mit α γ δ Tafel II No. 6.]

Das Funkenspectrum der Metallsalze giebt, wie oben bemerkt ist, oft weniger Linien als das Funkenspectrum des Metalles selbst. Lockyer hat auch diesen Fall genauer untersucht und gefunden, dass die kürzesten Linien zuerst verschwinden.

So giebt Lithium als Metall die bekannte blaue Linie als kurzen breiten Punkt, die bekannte gelbe und rothe dagegen als durchgehends von einem Pol zum andern reichende Linien. Das Lithiumchlorid giebt dagegen die blaue Linie gar nicht, die gelbe schwach und nur halb so lang als die rothe. Magnesium liefert die langen drei Linien*), welche mit b des Sonnenspectrums zusammenfallen, dann noch drei andere kürzere. Das Chlorid liefert nur die drei b-Linien. Gleiche Beobachtungen wurden mit andern Chloriden gemacht.

§ 174. **Ueber quantitative Analyse von Legirungen.** Lässt man zwischen Legirungen den Flaschen-Funken überschlagen, so zeigt sich das Spectrum aller Metalle, welche in den Legirungen enthalten sind. Ist aber ein Metall nur

*) Bei Verminderung des Drucks verschwindet die eine Linie.

in sehr kleiner Quantität vorhanden, so erscheint nur die „längste" Metalllinie desselben; vermehrt man die Quantität des betreffenden Metalls, so erscheinen nach und nach die anderen langen Linien.

Lockyer folgert daraus dass man aus den Linien, welche ein Metall in einer Legirung liefert, das Metall nicht blos qualitativ, sondern auch quantitativ bestimmen könne. Er hat mit W. Chandler Roberts darüber interessante Versuche gemacht. Sie wenden, um aus dem Spectrum die Zusammensetzung einer Legirung, z. B. Gold und Silber, zu erkennen, verschiedene Normallegirungen an, deren Gehalt sie kennen und deren Spectrum sie mit dem Spectrum der unbekannten Legirung vergleichen. Sie lassen demnach starke elektrische Funken zwischen einer festen Elektrode und den betreffenden Legirungen überschlagen und werfen das Bild der Funken mittelst einer Linse auf den Spalt eines Spectroskops (s. § 58). Die Vortheile der Methode liegen auf der Hand. Die Ausführung erfordert nur wenige Minuten. Material wird so gut wie gar nicht consumirt. Man kann z. B. eine Goldmünze analysiren, ohne ihr Gewicht zu beeinträchtigen. Ferner macht sich im Funken auch ein etwaiger Iridiumgehalt geltend. Aber das Spectrum selbst ist abhängig von der Funkenlänge und muss desshalb die Entfernung der Elektroden mittelst Mikroskops genau festgestellt werden. Die Methode soll eine Genauigkeit bis auf $^1/_{10000}$ gewähren. Es scheint jedoch, dass ihre Genauigkeit durch Aenderungen der Stromintensität und andere Gründe noch in einem Grade beeinflusst wird, dass die praktische Brauchbarkeit der Methode in Frage steht.*)

---

*) Sehr eingehende Mittheilungen über Lockyer's Versuche enthält Lockyer's Buch: Studien zur Spectralanalyse. Leipzig bei Brockhaus 1879.

Nach L. verräth sich 0,11 Procent Silber in einer Legirung von Blei und Silber im Funken noch nicht, wohl aber 1 Procent.

Lockyer sagt (a. a. O. p. 205): Bisher war eine vollständige Gleichheit der Bedingungen, unter denen die einzelnen Versuche ausgeführt wurden, noch nicht zu erreichen.

§ 175. **Absorptionen der Metalldämpfe.** Lockyer hat sich bemüht, die Absorptionsspectra der Metalldämpfe bei niederer und höherer Temperatur festzustellen und ist er dadurch zu einer Reihe Bandenspectren gekommen, so bei Ka, Ag, Cr etc. Andere Metalle haben eine continuirliche Absorption gezeigt, wie z. B. Cu, Fe, Zn etc. Manche Metalle geben in niederer Temperatur continuirliche Absorption, in höherer Temperatur Absorptionsbanden, z. B. Ka.

Liveiing und Dewar haben sich sehr eingehend mit den Absorptionszuständen beschäftigt, welche Umkehrung der Metalllinien bewirken (s. § 75) und ist es ihnen in der That gelungen, eine ganze Reihe von Kirchhoff und Lockyer vergeblich versuchter Umkehrungen zu bewirken.

Ein analytisches Kennzeichen bilden diese Umkehrungen nicht. Wir verweisen in dieser Hinsicht auf Kayser, Spectralanalyse.

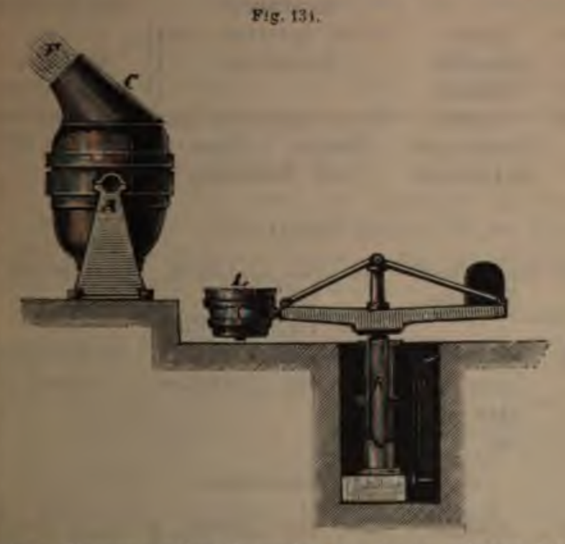
Capitel VI.

Der Bessemerprocess.

§ 176. **Der durch Bessemer erfundene hochwichtige und einfache Process der Stahlerzeugung** läuft darauf hinaus, dass man Gusseisen durch einen eingeblasenen Luftstrom, welcher vorzugsweise die im Eisen enthaltene Kohle oxydirt, entkohlt. Solches geschieht in einem birnförmigen Gefässe C (Figur 134) der Bessemerbirne, das aus Schmiedeeisen besteht und mit Chamotte ausgekleidet und um die horizontale Axe A drehbar ist. Durch die hohle Axe geht ein Luftstrom von einem Gebläse zum Boden des Gefässes, wo er durch die flüssige Eisenmasse dringt und Kohle und Kiesel oxydirt. Um die Birne mit flüssigem Eisen zu füllen, wird sie mit Maschinenkraft horizontal gelegt, so dass der Mund F nach oben sieht, dann Gusseisen eingelassen und nachher das Gebläse in Gang gesetzt. Alsbald (nach 4 Minuten) schlägt aus der Oeffnung F eine eigenthümliche Flamme heraus, in der man mittelst Spectroskop eine Menge heller

en bemerkt. Diese variiren mannigfach und erlöschen iesslich; dann ist der Zeitpunkt gekommen, wo man das läse abstellen muss, indem alsdann der grösste Theil des lenstoffs oxydirt ist. Bei noch längerer Wirkung des läses würde das Eisen zähe werden und nicht mehr aus

Fig. 131.



Birne fliessen; zehn Secunden zu lange reichen hin, das duct zu verderben. Sobald das Gebläse abgestellt ist, l die Birne umgekippt und die flüssige Masse in das ss L entleert, welches, um die Axe R drehbar, sofort er Nähe eines Flammofens mit schmelzendem Spiegeleisen acht und mit diesem gemischt wird. Hierbei entsteht mals eine Flamme, die eigenthümliche Spectrallinien rt. Die Mischung wird als Bessemerstahl verwendet. Spectroskop gewährt nach dieser Darstellung ein untzbares Hülfsmittel, um das Ende des Processes genau rkennen und es wird zu diesem Zwecke eifrig angewendet. ktisch ist die Benützung sehr einfach. Man hat nur den punkt zu bestimmen, wo die Spectrallinien verschwinden. Process selbst verlauft in folgenden Phasen:

I. Stadium:

Zeit in Minuten	Gesehen mit Auge	Gesehen mit Spectroskop	Bemerkungen nach Kerpely*)
0—4'	Keine Flamme	Schwaches continuirl. Spectrum von Funken herrührend	Kohlensäure-entwicklung, kein Kohlenoxyd
4—6'	Kleine gespitzte Flamme	Helles Spectrum mit Natronlinie	Aufblitzen heller Linien CO_2 Entwickelung wenig CO
6—8'	Unstäte Flamme mit Explosionen	Helles Spectrum mit Natron-, Lithion- und Kalilinien	

II. Stadium:

Zeit in Minuten	Gesehen mit Auge	Gesehen mit Spectroskop	Bemerkungen nach Kerpely*)
8—10'	Helle dichte Flamme	Ka-, Na-, Li-Linien, Linien in Roth, Grün und Blau	Brennendes CO
10—14	Flamme noch hell, aber minder dicht	Die hellen Linien im Grün deutlicher	CO-Entwicklung nimmt zu

III. Stadium:

Zeit in Minuten	Gesehen mit Auge	Gesehen mit Spectroskop	Bemerkungen nach Kerpely*)
14—16'	Flamme weniger hell und kleiner	Die Linien im Grün werden undeutlicher.	Die hellen Linien verschwinden, die CO-Entwickelung dauert bis zu Ende fort.
16—18'	Flamme verschwindet, Gebläse wird eingestellt	Die Linien im Grün verschwinden plötzlich. Das Spectrum ist continuirlich	

Roscoe und Kerpely schrieben die zahlreichen Linien, welche während des Processes sichtbar werden, dem Kohlenstoff zu.

Gegen diese Deutung sprach aber schon das Ansehen der Banden.

*) Chem. Centr.-Bl. 1872. 10.

Dieselben haben ihre hellste Seite nach Violett hin und stehen während der Periode der grössten Intensität aus ier grossen Anzahl feiner Linien. Watts beobachtete neben dunkle Streifen, welche angeblich durch Absorption zeugt werden.

Die Linien des Lithiums, Kaliums und Natriums sind verkennbar.

Watts fand drei feine helle Linien: 73,7, 76,8 und 82. eselben sind Eisenlinien; die rothe Wasserstofflinie C ırde als schwarzes Band gesehen, besonders deutlich bei ıchtem Wetter.

Der Zusatz von Spiegeleisen bewirkt eine Flamme, welche össer und stärker ist, wenn das Ausblasen zu weit geeben wurde. Diese Flamme giebt gelegentlich das Spectrum r gewöhnlichen Bessemerflamme; aber gewöhnlich ein heinbar ganz davon verschiedenes.

Eine Vergleichung der Zeichnung des Spectrums der essemerflamme und der Spiegeleisenflamme zeigt aber, dass beiden wirklich dieselben Linien vorkommen, aber die verhiedene Helligkeit der entsprechenden Linien bringt eine inzliche Verschiedenheit im allgemeinen Erscheinen der pectra hervor. Watts hat festgestellt, dass das Bessemerectrum identisch ist mit dem Spectrum des Manganxyds (nicht des metallischen Mangans). Dieses erhält man n besten durch Verflüchtigung von Maganchlorür in Wasseroff (s. o. § 164). Die Ursache, warum das Spectrum gerade ınn verschwindet, wenn, wie die Analysen ergeben, der ohlenstoff verbrannt ist, ist schwierig einzusehen; möglicher Veise liegt sie darin, dass nun die schädliche Oxydation des isens anfängt und die Menge des Mangans sich zu sehr rmindert hat, um sich mit dem Sauerstoff zu verbinden.

Bemerkt muss noch werden, dass in Amerika manche essemerwerke nur so lange puddeln, bis die Lithiumlinie rschwindet.

Ueber die Bessemerflamme des Thomas'schen Verfahrens it basischem Futter fehlen noch Untersuchungen.

Abschnitt VIII.

Die Spectren der Nichtmetalle.

§ 177. Allgemeines. Die Nichtmetalle zeigen in spectraler Hinsicht das Eigenthümliche, dass sie unter verschiedenen Umständen verschiedene Spectra geben können. Diese Verschiedenheit der Spectra wird zurückgeführt auf die Existenz allotroper Modificationen, die in der That bei Nichtmetallen viel charakteristischer auftreten als bei Metallen.

Die Methoden, um Spectra von Nichtmetallen wahrzunehmen, sind verschiedenartig. Die einfachste ist die Verbrennung des betreffenden Metalloids oder eine seiner Verbindungen. Dieser Weg führt jedoch nur bei einzelnen Körpern zum Ziel. Wasserstoff z. B. liefert verbrannt nur ein ganz schwaches continuirliches Spectrum mit einem Maximum der Helligkeit im Grün. Cyangas und Ammoniakgas liefern aber beim Verbrennen ein sehr ausgeprägtes Linienspectrum, ebenso Kohlenwasserstoffe in der Bunsenflamme. Diese Spectren nimmt man jedoch nicht überall in den Flammen wahr, sondern in der Regel nur an gewissen Punkten am Fuss oder am Rande oder am Innenkegel.

Die zweite Methode, Spectra von Nichtmetallen zu beobachten, besteht in der Verflüchtigung derselben mit Wasserstoff; so erhält man die Spectra von Phosphor, Schwefel, Selen. Das Erscheinen derselben hängt sehr von der Quantität des verflüchtigten Stoffes ab (s. u.).

Die dritte Methode ist die Anwendung des elektrischen Funkens, den man entweder durch das unverdünnte Gas schlagen lässt, welches man in einem Rohr mit einge-

nolzenen Platindrähten aufbewahrt Fig.
oder den man durch Röhren gehen
t, die das Gas im ganz verdünnten Zu-
d enthalten. Diese sogen. Geissler'schen
ren enthalten an beiden Enden ein-
hmolzene Platindrähte (Fig. 136), mit
n man die Pole einer Inductionsrolle
indet. Am besten benutzt man zu
en Versuchen eine Batterie von 4 Elementen, wie in
76 p. 93 und Funkengeber No. 6 (Kaiser & Schmidt).
ufs Wahrnehmung der Spectren zweiter
nung (s. u.) schaltet man eine Leidner
che ein s. Fig. 74.

Fig. 135.



Man beobachtet gewöhnlich, dass bei den
ssler-Röhren die mittleren capillaren Theile
andere Farbe zeigen, als die weiten, worin
Poldrähte münden. Dem entsprechend ist
ihr Spectrum ein anderes und schreibt man
es zum Theil der niedrigeren Temperatur in
weiten Röhrentheil zu. Der enge Theil ent-
cht dem Spectrum des positiven Pols.

Um lichtschwache Spectra zu untersuchen, be-
t man eine andere Form der Geisslerröhre, welche
Engländer „end on tubes" nennen (Fig. 137).
elbe gestattet, mit dem Spectroskop, dessen
t S und Collimator C in der Figur sichtbar sind,
ler Richtung der Röhre m durchzusehen. Man
t infolgedessen durch eine viel dickere Schicht
htender Gastheilchen und sieht daher ein viel
eres Spectrum, als wenn die Röhre m senk-
t zu ihrer Richtung betrachtet wird.

Dass Gase auch bei gewöhnlichem Druck
heinungen wie in der Geisslerröhre geben
nen, wurde bereits bei Besprechung des Luft-
trums p. 181 ausgeführt.

Um Gase bei **starken Funken** und
wöhnlichem **Druck** zu untersuchen, sperrt
sie in Endiometerröhren mit eingeschmolzenen
hten Fig. 135 mit Quecksilber oder Wasser ab.

Fig. 136.



Fig. 137.



Die Gegenwart von Wasserdampf giebt oft Veranlassung zur Entstehung der Wasserstofflinien (s. u.). Die Drähte p p werden mit der Belegung der Leidner Flasche verbunden (s. p. 92).

§ 178. **Empfindlichkeit der Gasspectralanalyse.** Dibbits bemerkt, dass kleine Mengen gasförmiger Beimengungen keineswegs immer durch das Spectrum angezeigt werden. So giebt Wasserstoff durch NH_4HS geleitet und angebrannt ein Schwefelspectrum, kein Ammoniakspectrum, obgleich auch NH_3 mit fortgeführt wird. Das NH_3-Spectrum erscheint erst, wenn viel NH_3 zum NH_3HS gesetzt wird (Poggend. 122, 534).

Auch Plücker sagt, dass schmale Portionen eines permanenten Gases, zu einem andern gemischt, sich der Spectralbeobachtungen entziehen können.*) Dagegen offenbaren sich manche Bestandtheile in Gasen, selbst wenn sie in sehr geringen Mengen beigemischt sind, wie aus der Besprechung der Stickstoff- und Wasserstoffspectren hervorgehen wird.

§ 179. **Spectra erster und zweiter Ordnung.** Gewisse Gase geben unter verschiedenen Umständen auffallend verschiedene Spectra; manche aus breiten schattirten Banden (Spectra erster Ordnung), andere aus feinen Linien bestehend (Spectra zweiter Ordnung). Unter Umständen beobachtet man noch mehrere Arten von Spectren bei ein und demselben Stoffe.

§ 180. **Wirkung des Elektromagnetismus.** Nach Chautard's Mittheilungen an die Pariser Akademie wirkt auch der

*) Dies gilt, wie Verfasser erkannte, wesentlich nur für die Beimengung von Sauerstoff in atmosphärischer Luft. Derselbe giebt mit gewöhnlichen Inductionsfunken ein so lichtschwaches Spectrum, dass man es neben dem glänzenden Bandenspectrum des Stickstoffs nicht bemerkt. Anders ist es bei starken Funken. Hier tritt Sauerstoff deutlich sichtbar hervor.

Elektromagnetismus verändernd auf das Spectrum der Gase und dieses wird wohl veranlasst durch Bildung neuer Verbindungen. So gab eine Geisslerröhre zwischen einem Elektromagneten das Spectrum von Kohlenwasserstoffen, ohne solchen nur das Spectrum von Kohlenoxyd. Wasserstoff, über SO_4H_2 getrocknet, gab nach Ch. unter Einfluss des Magnetismus das Spectrum des Schwefels und in der Nähe der Pole Linien des Kohlenoxyds.

§ **180 a. Eintheilung.** Analog wie die Metalle können wir auch die Metalloide je nach der Art, wie sie am besten in glühenden Dampfzustand versetzt werden können resp. sich am besten spectroskopisch beobachten lassen, in Gruppen theilen:

1) Körper, welche am besten für sich allein verbrannt oder in der Bunsenflamme Spectra liefern;
2) Körper, welche in Wasserstoff verflüchtigt und verbrannt, charakteristische Spectra liefern;
3) Körper, welche am besten im Funken Spectra liefern (O. H. N.):
4) Körper, welche ausgezeichnete Absorptionsspectra liefern. Hierher gehören u. A. die farbigen organischen Verbindungen.

Die letzteren behandeln wir, weil sie eine besondere Gruppe von Körpern bilden, für sich.

Capitel I.

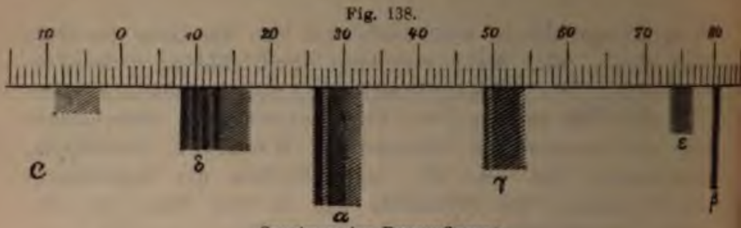
Körper, welche für sich allein verbrannt oder in der Bunsenflamme verflüchtigt, brauchbare Spectra liefern.

Kohlenstoff und seine Verbindungen.

Der Kohlenstoff liefert zwei Spectra, ein Bandenspectrum und ein Linienspectrum.

§ **181. Das Kohlenstoff-Flammenspectrum.** Wie bereits p. 134 § 90 erörtert wurde, giebt Leuchtgas, in der Bunsenlampe verbrannt, ein ausgezeichnetes Bandenspectrum im Innenkegel, welches auch beim Verbrennen anderer kohlen-

Fig. 138.



Spectrum der Bunsenflamme.

stoffhaltiger Verbindungen bemerkbar ist. So z. B. erkennt man es, wenn man den blauen Fuss der Talg-, Stearin- oder Walrathkerzen mit dem Spectroskop ansieht.

Man schrieb es früher den Kohlenwasserstoffen zu. Es wird aber jetzt dem Kohlenstoff zugerechnet, indem auch das wasserstofffreie Cyangas im Funken Banden liefert, die mit den Banden der Bunsenflamme übereinstimmen.

Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass das Cyangas im Funken zersetzt und Kohlenstoff als leuchtender Dampf ausgeschieden wird.

Die Banden des Kohlenstoffs zerfallen bei stärkerer Dispersion oder beim Einblasen von Sauerstoff in die Gasflamme in Linien; ihre Helligkeit ist bei den Verbindungen mit reichem C-Gehalt grösser als bei kohlenarmen.

Lecoq giebt folgende Wellenlängen:

Zeichen	Scalentheil	Wellenlänge	Zeichen	Scalentheil	Wellenlänge
δ	**8,25**	562,9	γ	49	473,8
	9,90	558,1		49,67	
	11,25	554,2		52,95	467,5
	12,70	550,0			
			ε	74,00	
α	**26**,50	516,1		75,5	436,8
	28,05	512,7		77,0	
	29,75	509,0	β	**80162**	430,9

Dasselbe Spectrum liefert auch nach Salet der starke Funke in Kohlenwasserstoffen.

Die Kohlenstoffbanden α, β und δ hat man merkwürdiger Weise auch in dem Spectrum verschiedener Kometen wieder erkannt, so in denen von 1868 und 74 und schliesst man desshalb auf einen Gehalt derselben an Kohlenwasserstoff.

2) Das Cyanflammenspectrum. Das Spectrum des brennenden Cyangases, welches von Talbot, Herschel, Draper, Plücker, Dibbits etc. etc. untersucht worden ist, erscheint auf den ersten Blick viel reicher an Banden und Linien als das Bunsenflammenspectrum. Es ist vielleicht das bandenreichste Spectrum. Es zeigt Linien aller Farbenschattirungen von Roth bis Ultraviolett. 25 Gramm Cyanquecksilber in einer Retorte zweckmässig erhitzt geben 50 bis 60 Minuten lang eine brauchbare Flamme. Will man das Gas von Quecksilberdämpfen reinigen, so lässt man es erst durch Kupferspähne gehen. Das schönste Spectrum giebt die Verbrennung von Cyan in Sauerstoff. Die Cyanflamme erlischt, wenn die Brenneröffnung zu eng ist. Das Spectrum erstreckt sich von Sonnenlinie a bis Linie L im Ultraviolett, nach Liveiing und Dewar noch weiter. Im Roth und Orange zeigt es eine Anzahl breiter heller Bänder nach der rothen Seite sanft verfliessend und durch dunkle Zwischenräume getrennt, die beim Brennen in Luft breiter sind als beim Brennen in Sauerstoff. Im Grün zeigen sich ähnliche Bänder, jedoch nach der violetten Seite hin verfliessend; daneben zwei Liniengruppen, eine zwischen D und E und eine bei b (Theilstr. 26 Fig. 139).

Der blaue und violette Theil des Spectrums besteht aus vier prachtvollen Banden [linke Seite bei 49, 57, 89 und 127, die bei stärkerer Dispersion in Linien zerfallen], die zwei ersten zwischen F und G, die dritte zwischen G und H, die vierte jenseits H im Ultraviolett bei L. Die erste am schwächsten brechbare Liniengruppe im

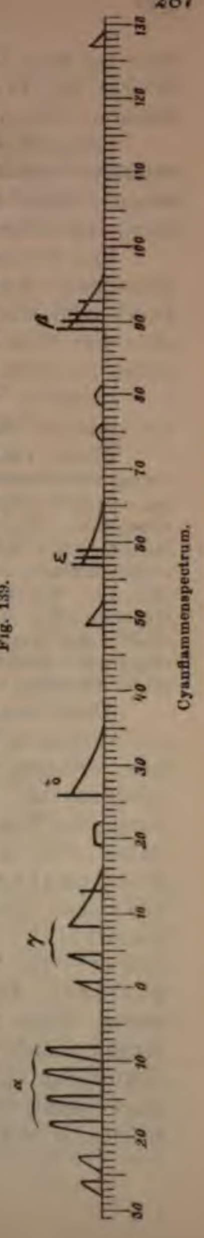


Fig. 139. Cyanflammenspectrum.

Blau ist nach Dibbits beim Brennen in Luft nicht sichtbar, sondern nur in Sauerstoff. (Verfasser sah sie auch beim Anblasen mit Luft.)

Beifolgende Skizze des Verfassers giebt von dem interessanten Spectrum ein Bild, wie es mit kleineren Apparaten unserem Auge erscheint, welches die wundervollen Details dieses Spectrums nur ungenügend erkennt.

Viel reicher und interessanter ist die Photographie dieses Spectrums, aufgenommen mit farbenempfindlichen Platten. Diese zeigt ausdrucksvolle Linien, wo das Auge nur Banden sieht und feine Canellirungen, wo das Auge nur ein continuirliches Spectrum erkennt.

Ciamician sieht das Cyanspectrum als Verbindungsspectrum an, das aus zwei Hälften bestehen soll und bemerkt:

„Diese Theilung des Cyanspectrums in zwei Hälften nach ihrem verschiedenen Aussehen gewinnt vollste Berechtigung, wenn man dasselbe mit den Spectren erster Ordnung der Componenten vergleicht. Die drei Liniengruppen der blau-violetten Hälfte sind homolog mit dem brechbaren Theile des gewöhnlichen Kohlenstoffspectrums, indem die Gruppen ε, β und Scalentheil 127 Fig. 139 den Gruppen C D E des Kohlenstoffspectrums erster Ordnung Fig. 140 No. 1 entsprechen. Die minder brechbare Hälfte des Cyanspectrums andererseits entspricht den complicirten canellirten Streifen des allgemein bekannten Stickstoff-Spectrums erster Ordnung.“

Diese Anschauung kann nach den jüngsten Versuchen des Verfassers nicht mehr aufrecht erhalten werden. Letzterer erkannte, dass die Photographie des Bunsenflammenspectrums und die Photographie des elektrischen Kohlenlichtbogens im Wesentlichen dieselben Banden d. h. Liniengruppen zeigen, wie das Spectrum des Cyans. Nur sind bei dem Bunsenflammenspectrum die Liniengruppen niederer Brechbarkeit, bei dem elektrischen Bogenlicht die Liniengruppen höherer Brechbarkeit im Violett und Ultraviolett besser ausgebildet. Dennoch fehlen im Bunsenflammenspectrum (nach seinem ersten Beobachter auch das Swan'sche Spectrum genannt) auch die Linien im Ultraviolett nicht ganz und im elektrischen Licht, das die letzteren sehr ausdrucksvoll zeigt, verräth die Photographie auch das Vorhandensein der Banden α und δ Lecoq's Fig. 138. Hunderte von Linien

sind in den genannten Spectren der drei Lichtquellen als völlig übereinstimmend erkannt worden, so dass an der Zusammengehörigkeit kein Zweifel obwalten kann.

Der Verfasser erachtet somit das Cyanflammenspectrum als das vollständige Kohlenstoffflammenspectrum, von welchem das Bunsenflammenspectrum und das elektrische Bogenlichtspectrum nur Theilspectra sind.

Wie beim Kalium und Lithium mit Erhöhung der Temperatur der Linien niederer Brechbarkeit an Leuchtkraft verlieren, die Linien höherer Brechbarkeit an Leuchtkraft gewinnen (z. B. beim Uebergang von der Flamme zum Funken s. p. 185), so scheint ähnliches beim Kohlenstoffbandenspectrum vorzugehen. In niederer Temperatur (Bunsenflamme) sind die Liniengruppen niederer Brechbarkeit die hellsten, in höherer Temperatur die Linien höherer Brechbarkeit von G bis L.

Nur eine Bandengruppe scheint dem wirklichen Cyan anzugehören, das sind die rothen und grüngelben Banden von —28 bis +5. Diese sind canellirt, bestehen aus lauter feinen Linien und weichen so total im Ansehen von den Liniengruppen ab, dass sie sofort wie ein andres Spectrum erscheinen. Namentlich aber sind sie von den Stickstoffbanden verschieden und können nicht mit denselben verglichen werden.

§ 182. **Linienspectrum des Kohlenstoffs.** Wenn man nach Angström und Thálen zwischen Kohlenspitzen kräftige elektrische Funken überschlagen lässt, so erhält man ein vom Bandenspectrum total verschiedenes Spectrum, welches zumeist aus feinen Linien besteht.

Liegt die rothe Seite des Spectrums rechts, so stellt sich dieses Spectrum des reinen Kohlenstoffs wie folgt dar.

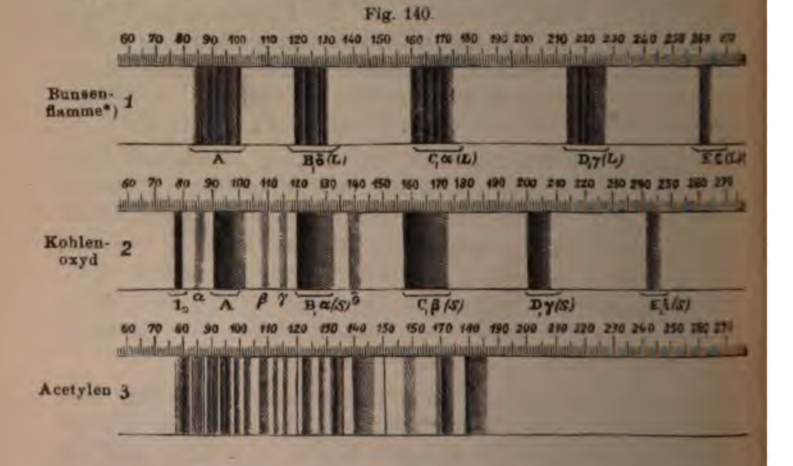
Dicht neben C, rechts davon, eine sehr starke Doppellinie $\lambda = 6583$ und 6577,5, einige sehr feine zarte Linien zwischen D und E, drei markirte Linien links von b (λ: 5150,5; 5144,2; 5133,0) und eine Bande links von G (λ 4266), die um so breiter erscheint, je stärker die Entladung ist. Dieses Spectrum tritt zum Theil auf bei Funken in verdünntem Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen. Rein zeigt es sich jedoch nur bei kräftigen Funkenentladungen

zwischen Kohlenspitzen. Fievez rechnet dieses Spectrum Verunreinigungen zu (Beiblätter 1888 p. 102). Bei Funkenentladungen in Kohlen-Verbindungen erscheinen neben den C-Linien die der begleitenden Elemente.

§ 183. **Kohlenstoffverbindungen.** Von den Kohlenstoffverbindungen geben nach Fortfall des Cyans nur zwei besondere Verbindungsspectra und zwar: das Kohlenoxyd und fraglicher Weise das Acetylen. Ciamician sagt:

Bei der Darstellung der Spectren von Kohlenoxyd und Acetylen muss die grösste Sorgfalt auf die Reinigung der Gase

Fig. 140.



Emissionsspectra von Kohlenverbindungen*) nach Ciamician.

*) Wir haben der beifolgenden Figur das Spectrum der Bunsenflamme, wie es Ciamician zeichnet, beigefügt, damit der Leser danach die Lagen der Linien und Banden von CO und C_2H_2 gegen einander erkennen kann. Da Ciamician keine Linienlagen in Wellenlängen angiebt, so ist die Orientirung nicht leicht. Mg_α steht bei Ciamician z. B. auf 153 seiner Scala. Auf demselben Theilstrich müsste nun auch Cα Lecoq und Cyδ (s. Fig. 139) stehen. Diese Stelle ist aber in seiner Zeichnung des Kohlenflammenspectrums leer. Wir vermögen den Widerspruch nicht zu deuten und lassen dahingestellt, ob wir mit unseren beigeschriebenen Bezeichnungen (α, δ L. d. h. Lecoq) und α etc. S- (Salet) das Richtige getroffen haben. Hasselberg sieht das Acetylenspectrum als zweites Wasserstoffspectrum an (s. u.).

und der Röhre verwendet werden. Wenn man den Inductionsfunken durch die Gase bei gewöhnlicher Dichte durchschlagen lässt, so erhält man nur die Spectren der Componenten; allerdings ist zu bemerken, dass beim Kohlenoxyd nur bei Anwendung von starken Flaschenladungen, oder der Holtz'schen Maschine auch die Linien des Sauerstoffes auftreten. Die Verbindungsspectra entstehen nur in sehr verdünnten Gasen. Enthält die Geissler'sche Röhre, in welcher man das Kohlenoxyd zum Glühen bringt, die geringsten Spuren von Wasserdampf, so tritt neben dem Kohlenoxydspectrum und der rothen Wasserstofflinie auch das Spectrum des Acetylens auf; wenn andererseits beim Acetylen, Methan, Aethylen oder irgend einem andern Kohlenwasserstoff nicht jede Spur von Feuchtigkeit entfernt ist, so entstehen neben dem Acetylenspectrum stets auch die Bänder des Kohlenoxyds. Es sind daher die verschiedenen Ansichten über die Spectren der Kohlenstoffverbindungen und ihrer Deutung wohl begreiflich.

Zum Trocknen der Gase ist nur wasserfreie Phosphorsäure oder Schwefelsäure (von Bimsstein aufgesogen) brauchbar; Chlorcalcium lässt hier gänzlich im Stiche. Die Röhren können nicht durch blosses Durchleiten von trockener Luft und wiederholtes Auspumpen vom Wasserdampf befreit werden, sondern man muss während dieser Operationen das Rohr stark erhitzen, was allerdings bei Röhren, die mit Glashähnen versehen sind, sehr unangenehm werden kann. In einer so vorgerichteten Röhre kann man das Spectrum des Kohlenoxyds und des Acetylens, jedes für sich gesondert, erhalten.

Alle anderen organischen Verbindungen*) geben, wenn sie sauerstoffhaltig sind, in verdünntem Zustande nur diese beiden Spectra, und zwar beide gleichzeitig. Bei stickstoffhaltigen Verbindungen gesellt sich auch das Stickstoffspectrum erster Ordnung zu; Kohlenwasserstoffe zeigen alle nur das Acetylenspectrum (s. u.). Bei gewöhnlicher Dichte geben alle organischen Verbindungen die Spectren ihrer Componenten, und zwar treten die Spectren des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs unter allen Umständen, die Linien des Sauerstoffs und Stickstoffs hingegen nur bei Anwendung von sehr starken Entladungen auf.

Eines Versuches erwähnt Ciamician, welcher wegen seiner Eigenthümlichkeit mitgetheilt zu werden verdient. Wenn man den Funken einer Holtz'schen Maschine durch eine mit verdünntem Kohlenoxydgas gefüllte Geissler'sche Röhre überspringen lässt, so kann man, je nachdem man die Schlagweite der Maschine wählt und je nachdem man das Licht des verengten Theiles der Röhre oder jenes der erweiterten Enden derselben untersucht, nach Belieben das Spectrum des Kohlenoxyds, das

*) Kohlensäure giebt nur das Kohlenoxydspectrum. Ciamician konnte nicht das Kohlensäurespectrum von Wüllner erhalten.

Kohlenstoffspectrum erster und zweiter Ordnung und die Linien des Sauerstoffs erhalten. Wenn die Knöpfe der mit einer kleinen Leidner Flasche verbundenen Holtz'schen Maschine sich berühren, so giebt das grüne Licht des capillaren Mittelstückes nur das Kohlenoxydspectrum; entfernt man die Knöpfe nur ein wenig, so beginnt neben den Kohlenoxydbändern das Kohlenstoffspectrum erster Ordnung aufzutreten, bis bei einer gewissen Schlagweite das Kohlenoxydspectrum durch das Letztere ganz verdrängt wird. Bei weiterer Entfernung der Knöpfe geht das Kohlenstoffspectrum erster Ordnung in das zweiter Ordnung über, und endlich bei noch grösserer Funkenlänge treten auch die Sauerstofflinien auf. Das Licht, welches die erweiterten Theile der Röhre emittiren, ist immer jenes des glühenden Kohlenoxydes.

§ 184. **Spectrum des Kohlenoxydgases.** Brennendes Kohlenoxydgas giebt nur einem blauen Schein; kein Spectrum. In Geisslerröhren eingeschlossenes und verdünntes CO, ebenso verdünnte CO_2 (letztere jedenfalls unter Zersetzung), liefern aber ein wohl ausgeprägtes Spectrum, bestehend aus grünen Banden, deren hellste Seite nach Roth hin liegt.

Dasselbe Spectrum bemerkt man auch in anderen Gasen, wenn man dieselben auf unreine Geisslerröhren füllt, namentlich bei Gegenwart von sauerstoffhaltigem Gas; letzteres wird durch den Funken dissociirt und der Sauerstoff verbrennt alsdann die an der Röhre sitzende oder aus der Schmiere der Hähne stammende organische Substanz zu CO. Man hat oft Noth, dieses Spectrum los zu werden.

Angström und Salet haben dasselbe untersucht; ersterer giebt 5, letzterer 4 Banden.

Beide geben folgende Banden (rothe Seite) in Wellenlängen:

	Salet	Angström
	606	—
CO_α	561	560,9
CO_β	519,5	519,6
CO_γ	483,2	483,4
CO_δ	450,5	451

Verfasser erhielt durch Photographie:

$CO_\gamma = 4830,$
$CO_\delta = 4505,$
$CO_\varepsilon = 4390,$
$CO_\zeta = 4187$ (Mitte),
$CO_\eta = 4222;$

ferner noch schwache Banden bei 3790 (Berl. Ak. 1879. 115).

Ciamician hat das Kohlenoxydspectrum gezeichnet.*) Wir
ben dasselbe Fig. 140 No. 2 mit der Zeichnung seines Kohlen-
offspectrums zur Vergleichung der Linienlage. Ob die
runter gesetzten Lecoq'schen Zeichen des Kohlenflammen-
ectrums Fig. 139 α (L.), β (L.), γ (L.) zutreffend sind, ist
hwer zu entscheiden (s. o. p. 290 Anmerkung).

Ciamician erklärt, die Bänder des CO seien nicht canel-
t. Verfasser erhielt jedoch durch Photographie sehr feine
nellirungen im CO-Spectrum. Ciamician hat mehr Banden
CO gesehen als Angström und Salet.

Ciamician macht auf die Aehnlichkeit oder Homologie
rischen C und CO-Spectrum aufmerksam; sie geht aus
gur 141 hervor (vergl. 1 und 2).

§ **185. Acetylen.** Das zuerst von Berthelot und
ichard beobachtete Spectrum des Acetylens besteht aus
elen feinen, dicht neben einander stehenden Linien (Fig. 140
o. 3), die bei schwacher Vergrösserung sich so wie Bänder
snehmen und namentlich im rothen und gelben Felde am
ärksten sind. Es entsteht angeblich immer, wenn man
rch Dämpfe von Kohlenwasserstoffen in sehr verdünntem
istand den Inductionsfunken durchschlagen lässt, und ebenso
hält man es auch, wenn man den Funken eines Inductions-
parates ohne Leidner Flasche zwischen Graphitelektroden
einer Wasserstoffatmosphäre überspringen lässt, und zwar
ebt nur die den Funken umgebende Aureole unter diesen
mständen das Acetylenspectrum (Ciamician).

Eine Messung der Linien liegt nicht vor. Einigermassen
inn man aus Ciamician's Zeichnung Fig. 140 durch Ver-
eich mit dem C- und CO-Spectrum die Stellung der Linien
itnehmen. Uebrigens wird die Existenz des Acetylenspec-
ums von verschiedenen Seiten in Zweifel gezogen.**)

Bor, Kiesel und ihre Verbindungen.

§ **186. Bor und seine Verbindungen.** Von reinem
or ist nur das Emissionsfunkenspectrum bekannt. Mitscherlich
itersuchte dasselbe zuerst. Salet erklärt, dass dasselbe

*) Sitzungsberichte der Wiener Akademie B. 82. 1880.
liheft S. 427.

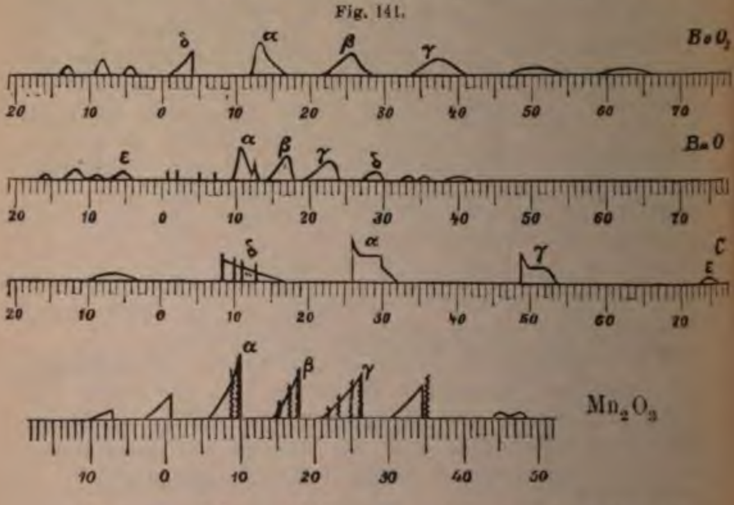
**) Siehe Kayser, Spectralanalyse. Berlin bei Springer p. 250.

schwierig zu erhalten sei. Ciamician, der einfach den Funken in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Bor überschlagen liess, erhielt eine vierfache Linie im Grün (λ 5103, 4981, 4966, 4964) und eine im Ultraviolett (λ 3596).

Borsäure und Borfluor geben aber nach Mitscherlich ein sehr schönes Bunsenflammenspectrum mit Grünfärbung der Flamme, ähnlich Baryt. Diese Flammenfärbung ist von der des BaO und Mn_2O_3 etc. sehr bestimmt zu unterscheiden.

Borsäure liefert im Wesentlichen 4 Streifen im Grün und Blau, die nach beiden Seiten hin verschwommen sind und eine andere Position haben als die Barytstreifen. Ihre Lage und ihr Charakter ist aus Figur 141 ersichtlich. Die Spectra des BaO und Mn_2O_3 und C sind zur Vergleichung beigefügt.

Fig. 141.



Borsaure Salze, wie Borax und Borazit geben diese Borsäurereaction ebenfalls, obgleich wegen der intensiven Natronfarbe der Flamme von einer grünen Färbung nichts mehr zu bemerken ist.*)

*) Falls die Natronlinie (z. B. bei Untersuchung Stassfurter Salze) das Auge zu sehr blendet, dreht man das Fernrohr seitwärts, so dass die Natronlinie ausserhalb des Gesichtsfeldes fällt.

Andere Borsäure haltige Mineralien geben sie gepulvert mit saurem schwefelsaurem Kali und Flussspath erhitzt oder mit Fluorammonium in die Flamme gebracht. So kann man z. B. im Turmalin Borsäure nachweisen. Die Färbung verschwindet wegen Verflüchtigung der Borsäure rasch.

Die Reaction ist ebenso empfindlich wie die der Alkalien. Noch brillanter zeigt sich das Borsäurespectrum durch das Verflüchtigen im Wasserstoffe. Man kann damit 1 Milliontel Gramm Borsäure entdecken.

Auch bei Gegenwart vom grünfärbenden Cu ist Borsäure leicht nachweisbar (s. p. 251).

Für die Mitte der Borsäurestreifen giebt Lecoq folgende Zahlen: λ 639,7, 621, 603,1; 580,7; 548 (linker Rand); 543,9, 519,2, 494,1, 472,1, 452,9.

§ 187. **Kiesel und seine Verbindungen.** Das reine Silicium giebt nur ein Funkenspectrum, wenn man den Inductionsfunken zwischen Siciliumpolen überschlagen lässt. Salet erhielt dann folgende Hauptlinien (s. Fig. 1 Tafel IV): Si α λ 632, 635, Si β 599,3, 597, Si γ 505,8, 504, Si δ 443, 441 (beide schwach). Für die Analyse besitzt dieses keine Wichtigkeit.

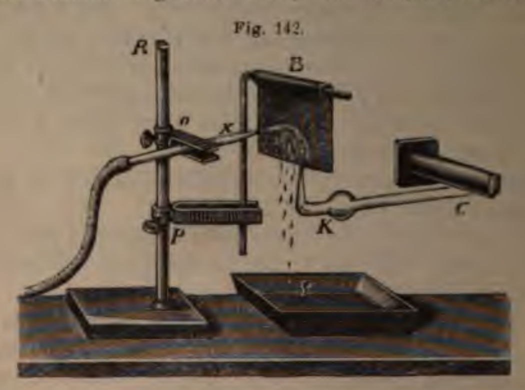
Kieselverbindungen, z. B. Chlorkiesel, Bromkiesel und Jodkiesel, liefern aber Flammenspectra im Wasserstoffverflüchtiger, namentlich wenn man die Flamme abkühlt. Der Innenkegel der Flamme erweist sich dann gelbgrün gefärbt und liefert ein Bandenspectrum. Die Hauptlinien desselben sind bei allen drei Haloidverbindungen identisch und gehören möglicher Weise der Kieselsäure an. Salet*) giebt sie an als Si α (λ 522), Si β (λ 543), Si γ (λ 501), Si δ (λ 567), Si ε (λ 487,5) (Fig. 2 Tafel IV). Ausserdem zählt er noch beim $SiCl_4$-Spectrum 17 schwache Banden, die z. Th. wieder mit ähnlichen schwachen Banden beim $SiBr_4$ und SiJ_4 übereinstimmen. Da man Kieselverbindungen jetzt unschwer durch PCl_5 in Chlorkiesel verwandeln kann, so macht eine spectroskopische Kieselprobe keine Schwierigkeit mehr.

Die Abkühlung der Wasserstoffflamme hat sich nach Salet als ein vorzügliches Hülfsmittel für die Beobachtung von Flammen des Wasserstoffverflüchtigers erwiesen, wenn es auf die Färbung des Innenkegels ankommt.

*) Annal. d. Chim. et Ph. IV 28, 66.

Gewisse Stoffe, wie Schwefel, Zinn, Phosphor, Kiesel etc., welche den Innenkegel färben, zeigen ihr Spectrum erst dann, wenn die Flamme abgekühlt wird. Zu diesem Zwecke bedient

Fig. 142.



man sich der beistehend abgebildeten Vorrichtung, Abkühle[illegible] genannt. B ist ein Platinblech, das von einem Draht getrage[illegible] wird der in den Retortenhalter R gespannt ist. Derselbe trägt e[illegible] Wasserzuführungsrohr X, dessen Wasser gegen das Platinble[illegible] leise spritzt und in die Schale S tropft. Der Wasserstoff passi[illegible] das Kugelrohr K und ist dieses derart gestellt, dass die Spit[illegible] das Platinblech auf der rechten Seite der Figur schief berühr[illegible] Die Flamme brennt dann dicht am Blech. Das Spectr[illegible] skop C stellt man am besten so, dass seine Axe nahe in d[illegible] Ebene des Bleches zu liegen kommt. Dicht bei der Brenn[illegible] öffnung ist das Spectrum am deutlichsten.

Phosphor und Arsen.

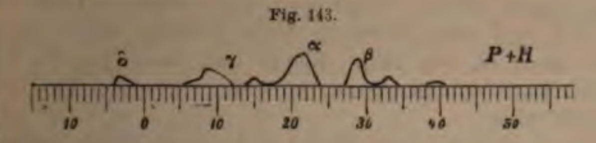
§ 188. Dem **Phosphor** rechnet man zwei Spectra zu. Ein Linienspectrum, welches man erhält, wenn ma[illegible] Phosphor in einer Geisslerröhre einschliesst, dieselbe auspump[illegible] zuschmilzt und erhitzt, während man Inductionsfunken durc[illegible] gehen lässt. Man erhält dann ein brillantes Linienspectru[illegible], wovon Salet als Hauptlinien angiebt: Pα λ 603, 608; 60[illegible]. 602. Pβ 550, 555; 546, 543. Pγ 542. Pδ 524. P_2 46[illegible] 459. (S. Tafel IV No. 3.) Ein ganz anderes Spectrum,

lches man als das **Bandenspectrum des Phosphors** eichnet, erhält man im Wasserstoffverflüchtiger. Dasselbe rde zuerst von Beilstein erkannt.

Bringt man eine Spur Phosphor (soviel wie an einem ndhölzchen sitzt, reicht hin) in den Wasserstoffverflüchtiger, färbt sich der innere Kegel der H-Flamme grün. Rother osphor und unterphosphorige Säure wirken ebenso.

Der grüne Innenkegel giebt drei charakteristische grüne nden, zwei starke und eine schwächere, die stärkste der iden ersten $P\alpha$ steht mit ihrer intensivsten Stelle auf 22 coq, die zweite $P\beta$ auf 29, die dritte $P\gamma$ auf 10, die vierte f —4, ausserdem sind noch schwächere Banden bei 33 d 40 vorhanden (siehe Fig. 143).

Fig. 143.



Eine Verwechselung mit anderen, grüne Banden gebenden ffen ist ausgeschlossen, weil unter den Umständen, wie P-Spectrum entsteht, die anderen qu. Stoffe keine Spectra en. $CuCl_2$ und andere Körper machen sich erst bei viel erer Temperatur kenntlich.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass n Phosphor bei Vergiftungsfällen, sowie den osphorgehalt des Eisens damit feststellen nn. *)

Phosphorhaltiges Eisen in eine Wasserstoffentwicklungs-che gebracht und mit **reiner** verdünnter Schwefelsäure rgossen liefert eine Wasserstoffflamme mit grünem Kegel. nes Eisen giebt denselben nicht. Reiner PH_3 erzeugt eine mme, die keine Linien giebt. Wie beim Schwefel, so

*) Indirect kann man daraus auch Phosphorsäure bestimmen. osphorsaure Salze geben mit metallischem Magnesium im Glas-rchen erhitzt, unter Erglühen schwarzes Phosphormagnesium, mit H_2O Phosphorwasserstoff entwickelt, kennbar am faulen chgeruch und am Spectrum, wenn man dasselbe in den Wasser-ffverflüchtiger bringt.

muss auch hier zur Erzeugung des Spectrums Wasserstoff im Ueberschuss vorhanden sein. Reines Phosphoreisen entwickelt für sich allein keinen Wasserstoff, zu bereits entwickeltem Wasserstoff gebracht, erzeugt es aber die grüne Flamme.

Am schönsten erscheint das Bandenspectrum, wenn die mit Phosphor geschwängerte H-Flamme durch die Vorrichtung p. 296 abgekühlt wird. Wird das Gas phosphorreicher, so entsteht [illegible] rliches Spectrum.

Das Spectrum [illegible] lamme kann nicht dem PH_3 selbst zugeschrieben [illegible] dieses in der Glühhitze zersetzt wird.

Mulder erkennt zwi[illegible] $P\beta$ und $P\alpha$ noch eine dritte schwache Linie an, die [illegible] lt, wenn er P im H-Entwicklungsapparat erhitzt, fe[illegible] h eine schwache Linie rechts von $P\gamma$ und eine sch[illegible] laue (letztere beiden zeichnet auch Lecoq (s. Fig. 143). [illegible] gt man einen Tropfen Aether in den Entwicklungsapparat, so verschwindet das P-Spectrum augenblicklich.

Sind Schwefel und Phosphor in einem Eisen enthalten, so erhält man im Wasserstoffentwicklungsapparat beide Spectren, das des S und das des P (s. § 189).

Phosphorige Säure färbt die Wasserstoffflamme schön grün (Wöhler. Ann. d. Ch. u. Ph. XXXIX p. 251). Auch Phosphorsäure ertheilt der Bunsenflamme eine grünliche Färbung, jedoch ohne charakteristische Spectralreaction.

Salet erwähnt auch das Spectrum, welches der bei niederer Temperatur langsam verbrennende Phosphor liefert; dasselbe enthält ebenfalls die Banden α, β, γ Fig. 143.

Nach Mitscherlich giebt das kalte phosphorrescirende Licht des Phosphors ein continuirliches Spectrum, ebenso Phosphor in O oder Luft verbrannt.

Die Wellenlängen des Bandenspectrums sind nach Lecoq für die Mitten der Banden: α 526.3, β 510.6, γ 560.5, δ 599.

Alleyne empfiehlt für die Bestimmung des Phosphors im Eisen das Funkenspectrum. Er lässt die Funken zwischen den zu untersuchenden Eisenelektroden überspringen. Es verräth sich dann die kleinste Spur Phosphor durch dessen Linien, die man durch Vergleichung mit einem andern Funkenphosphorspectrum bestimmt. Im Stickstoff erscheinen die Phospho

linien nicht, sie treten aber wieder auf, wenn man Sauerstoff in den Apparat treten lässt und ist die Menge des dazu nöthigen O umgekehrt proportional dem P-Gehalt des Eisens. Der Verfasser hat Tafeln entworfen, aus denen man aus dem verbrauchten O sofort den Phosphorgehalt entnehmen kann. (L'institut 1875. 253).

§ 188a. **Arsen** giebt ein Linienspectrum, wenn man das Metall oder die Chlorverbindung im Geisslerrohr einschliesst und während des Erhitzens Funken durchschlagen oder dieselben zwischen Arsenelektroden überspringen lässt. Huggins giebt folgende Hauptlinien an: λ 6164, 6108, 5647, 5554. Huntington dagegen: 6023, 6013, 5813, 5653, 5103, 4623, 4593.

Der gelbe Arsendampf giebt ein canellirtes Absorptionsspectrum (Lockyer). Analytische Wichtigkeit haben die Arsenspectren nicht.

Schwefel, Selen, Tellur.

§ 189. **Schwefel** verhält sich analog dem Phosphor; es giebt ein Banden- und ein Linienspectrum, letzteres ist in gleicher Weise, wie jenes, von geringerer Wichtigkeit für die Analyse; es entsteht durch Erhitzen einer Schwefel enthaltenden Geisslerröhre und Anwendung von Flaschenfunken.

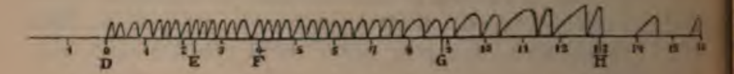
Das Bandenspectrum entsteht im Geisslerrohr durch einfache Inductionsfunken, ferner, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln (grosser Ueberschuss an Wasserstoff, Abkühlung), in der Wasserstoffflamme, aber auch zuweilen beim Verbrennen von Schwefelverbindungen in NO oder O.

So erhielt Verfasser mit Sells Schwefelkohlenstofflampe, in deren Docht Stickoxyd geblasen wurde, ein sehr schönes Bandenspectrum,*) das wie eine canellirte Säule erschien, und breite Streifen im Violett und Blau und viele schmale im Grün und Gelb hatte. Die hellen Streifen erscheinen nach

*) Bericht d. D. chem. Gesellsch. 7. Jahrgang. p. 1522. Plücker und Hittorf erhielten beim Brennen von Schwefel in Sauerstoff ebenfalls ein schwaches Bandenspectrum (Phil. transact. March. 3. 1864).

der violetten Seite hin ziemlich scharf und verdunkelten sich allmählich nach Roth hin. [Es ist also gerade umgekehrt schattirt wie das Stickstoffspectrum, wo die hellsten Stellen der Banden nach Roth liegen.] Ausgezeichnet sind 7 breite Banden im Violett, deren hellste Seiten bei den Zahlen 130, 126, 116, 113 des Spectralapparats des Verfassers lagen. Jenseits Violett konnte er noch zwei schwache Streifen constatiren bei 145 und 160.*)

Fig. 144.



Nach der anderen Seite des Spectrums vermehrten sich die Streifen, je weiter man nach Roth hin ging und drängten sich immer dichter zusammen. Die hellsten Stellen der Banden lagen bei folgenden Zahlen:

3 5 8 12 14 16 19 21 24 26 29 31 34 37 41 43 45 49 51 55 57 61 64 68 71 75 77 83 88 91 99 103 113 116 126 130 145 160.**)

---

*) Die Sonnenlinien zeigt derselbe Apparat auf folgenden Zahlen: Na (D) = 0, E : 23,5, b : 27,5—28,5, F : 40, G : 89, H' : 130.

) Die Wellenlängen der Banden giebt Salet mit denen im Gelb beginnend (s. o.): 590, —84,5, —78, — —1,5, —64,5, —59,5, —53,5, —48, — —2,5, —36, — —1, **—25, **—19**, — —4,3, **—08,8**, — —**4**, 499, —74,5, **—89**, — —**4**, —79,5, — —5,5, — —0,5, **—65,5**, **—61,5**, —54 (linker Rand), **—47**, — —5, —39 bis —34,5, —33 bis —31, —20 bis —17,5, —08 bis 400. Die brillantesten Banden sind durch den Druck hervorgehoben.

Verfasser benutzt hier und später, wo dieselben Zahlen bei Aufzählung der Wellenlängen zahlreicher Strahlen sehr oft wiederkehren, ein abgekürztes Verfahren der Notirung, indem er die sich wiederholenden Tausender, Hunderter und Zehner durch Gedankenstriche ersetzt, so bedeutet —84,5 hinter 590 die Wellenlänge 584,5, ferner — —8 hinter 489 die Wellenlänge 488. Das Verfahren ist bekannt und findet sich auch in Hasselberg's Tabellen; es macht die grösseren Zahlenreihen übersichtlicher, indem die Unterschiede mehr hervortreten.

Im Roth konnte er keine Streifen mehr constatiren,
ie überhaupt hier das Spectrum sehr schwach war und bei
–15 endigte. (Siehe die graphische Darstellung Fig. 144.)

Das Licht selbst ist blau und von grosser chemischer
Virksamkeit. Verfasser gelang es, damit eine photographische
ortraitaufnahme zu machen, innerhalb einer Expositionszeit,
ie ungefähr das Dreifache der Zeit war, die bei gewöhn-
chem Tageslicht nöthig gewesen wäre.

In einfacherer Weise, aber viel schwächer, erhält man
asselbe Spectrum nach Mulder, indem man ein wenig
chwefeleisen in eine Wasserstoffentwicklungsflasche bringt.
ie Wasserstoffflamme färbt sich dann inwendig blau
nd giebt dann das oben beschriebene Bandenspectrum. Ist
u viel Schwefeleisen gegenwärtig, so erscheint
as Bandenspectrum nicht. Verfasser konnte es nur
m Fuss der Flamme bemerken. Reiner Schwefelwasserstoff
iebt kein Spectrum.

Ferner erhält man das Schwefelbandenspectrum, wenn man
in wenig Schwefelkohlenstoff in das Rohr des Wasserstoff-
erflüchtigers bringt (Fig. 119), oder statt dessen ein wenig
chwefel, den man mit der Lampe verflüchtigt.

Da das meiste Zink mit Schwefel verunreinigt ist, so
iebt das damit entwickelte H fast immer einen blauen Innen-
egel. Schon 2 Milliontel eines Grammes reichen hin, den-
elben hervorzubringen (Salet).

Zumeist giebt aber der blaue Innenkegel ein continuir-
iches Spectrum. Das Bandenspectrum tritt erst
ervor durch starke Abkühlung mittelst der Vor-
ichtung p. 296, und zwar unterhalb der Rothgluth.
Ueber 500° giebt der Schwefel im Wasserstoff kein Banden-
pectrum mehr.

Plücker und Hittorf erhielten das Bandenspectrum oder
as Spectrum erster Ordnung durch den einfachen Funken,
ndem sie denselben durch eine Geisslerröhre schlagen liessen,
n dem Schwefel mit Hülfe einer Spirituslampe verdampft
vurde. (Philos. trans. 1865 S. 13.)

Bei Steigerung der Funkenintensität durch Einschaltung
er Leidner Flasche geht das Bandenspectrum in ein Linien-
pectrum über. Hauptlinien nach Hasselberg sind: 5639,

— 451, — — 30, — 319, 4816. Plücker hebt noch weiter nach Violett hin folgende Hauptlinien hervor: 4552, — — 23, — 485, — — 66 (s. Tafel IV No. 4). Hasselberg erkannte an dem Erscheinen dieser Schwefellinien den Schwefelgehalt mancher zu Geisslerröhren verwendeten Gläser.

Plücker's Zeichnung des Bandenspectrums enthält zwischen F und G (Fraunhofer) nur 11 Schwefellinien. In Sell's Licht sah Verfasser deren 15. Zwischen D und F zeichnet Plücker 18 Linien, Verfasser sah deren nur 17. Die von Plücker gezeichneten Linien im Roth konnte Verfasser nicht bemerken. Dagegen sind bei Plücker die Linien im Violett, welche im H_2S- und CS_2-Spectrum als die hellsten erscheinen, sehr schwach und unbestimmt gezeichnet.

Das Bandenspectrum der S haltigen H-Flamme ist von Werth bei Untersuchung von Roheisen und ähnlichen Metallen auf Schwefel, der sich in dem brennenden Gase alsbald verräth.

Wenn man nach Salet*) aus der Platinspitze eines gewöhnlichen Löthrohrs eine Wasserstoffflamme brennen lässt und diese gegen Schwefelsäure, Krystalle von schwefelsaurem Ammon und Natron, Alaun, Gyps, gegen Sulfite, Hyposulfite und selbst gegen glaubersalzhaltige Gläser richtet, so färbt sie sich bläulich und giebt das Schwefelspectrum. $BaSO_4$ giebt diese Erscheinung nicht. Durch diese Reaction kann man nachweisen, dass der Staub der Städte, welcher sich auf alle Gegenstände ablagert, schwefelhaltig ist.

§ **189 a. Absorptionsspectrum des Schwefeldampfs.** Siedender brauner Schwefeldampf giebt nur eine continuirliche Absorption der stärker brechbaren Strahlen. Erhitzt man aber Schwefeldampf in einem 30 cm langen Rohr zu Rothgluth, so erkennt man bei sehr hellem Licht (Knallgas) Absorptionsbanden, die mit Emissionsbanden des Spectrums erster Ordnung: λ 479,5, 470,5, 465,5, 454, 447 (s. o. Anm.), übereinstimmen (Salet).

§ **190. Schwefelammonium,** durch das man einen Wasserstoffstrom leitet, giebt eine blaue Flamme mit continuirlichem Spectrum; wird es aber reichlich mit NH_3 versetzt, so zeigt sich das NH_3-Spectrum (s. u.).

*) Compt. rend. 1868. Poggend. 137.

Schweflige Säure liefert mit H verbrannt eine Schwefelflamme mit continuirlichem Spectrum.

§ 191. **Selen** verhält sich ähnlich wie Schwefel. Es giebt unter gleichen Umständen wie dieser ein Banden- und ein Linienspectrum.

Selen liefert jedoch, abweichend vom Schwefel, schon direct beim Verbrennen ein Bandenspectrum. Im Wasserstoffverflüchtiger ertheilt Selen der Flamme einen grünlich blauen Kern und giebt eine Menge Linien unter fast gleichen Abständen, die sich einem continuirlichen Spectrum nähern.

Von Banden (Mitte) notirt Salet bei der Se-Flamme: λ 565, —50, —37, —27, —16, —05, 495, —84, —75, —67, —61 (s. Tafel IV No. 5).

Dasselbe Spectrum erscheint umgekehrt durch Absorption im Selendampf bei 700° (Lockyer und Roberts).

Das Linienspectrum ist sehr reich an Linien. Salet hebt hervor: α 530,7, β [—27, ——5], γ ——2,3, δ —17,7, ε ——4,2, ζ 509,5, 507, η 499,5, 499,7, θ —84 (doppelt), μ —76 s. Tafel IV No. 6. Selensäuredampf giebt ein Bandenspectrum (Gernez).

§ 192. **Vom Tellur** kennt man ähnlich wie beim S und Se zwei Spectren, die beide im Geisslerrohr mit schwachen und starken Funken erhalten worden sind, das Bandenspectrum von Salet s. Tafel IV No. 7 und das Linienspectrum von Thálen.

Mit Rücksicht auf die geringe analytische Wichtigkeit dieser Spectren, die wegen der schweren Flüchtigkeit des Te schwerer herstellbar sind, als die des S und Se, gehen wir hier nicht näher darauf ein, sondern verweisen in Bezug auf Wellenlängen auf Kayser, Spectralanalyse, Berlin bei Springer.

§ 193. **Absorptionsspectrum des Tellurchlorid.** Tellurchloriddampf ist intensiv schmutzigroth und zeigt ein Absorptionsspectrum mit vielen Linien. Wüllner giebt deren Lage für einen Apparat, der C auf 50, D auf 99, E auf 159, b auf 180 zeigt, wie folgt:

59 68 (beide schwach) 74, 78, 81, 90, 99, 111, 121, 124, 134, 145—46, 156—58, 159—69, 181.

Im offenen Rohr wird der Dampf heller, indem Tellur-

oxyd und Teltrachlorid entsteht. Letzteres ist gelb, zeigt aber keine Absorptionsstreifen.

Dieses Spectrum dürfte zum Nachweis des Te eher brauchbar sein als das Funkenspectrum.

Capitel II.

Metalloide, die vorzugsweise charakteristische Funkenspectra liefern.

Die sogenannten permanenten Gase.

§ **194. Stickstoff.** Die Spectra des Stickstoffs sind in diesem Buche schon Gegenstand der Besprechung gewesen; denn jene Spectra, die wir als Elektrodenspectra der Luft beschrieben haben (§ 52 und 115) s. Tafel II No. 1 und 2, sind Stickstoffspectra. Nur das Luftspectrum (Tafel II No. 3), welches durch die Knatterfunken entsteht, enthält neben Stickstoff- noch Sauerstofflinien.

Es geht daraus hervor, dass der Stickstoff zwei resp. drei Spectra besitzt: das Spectrum 1. Ordnung oder Bandenspectrum. Dieses erhält man am schönsten mit der Geisslerröhre, wenn man trockne atmosphärische Luft einschliesst, bis auf 1—2 mm Druck auspumpt und dann die einfachen Inductionsfunken durchgehen lässt.

Das Rohr leuchtet dann wundervoll violett und zeigt ausser den sichtbaren Banden (mit der schärfsten Seite nach Roth hin) noch eine Anzahl ähnlicher Banden im Ultraviolett, welche Verfasser photographisch beobachtete.*)

Dass der Sauerstoff bei der Beobachtung sich nicht verräth, liegt an der Lichtschwäche seines sog. Spectrums erster Ordnung.

Aus den Daten § 115 und Figur No. 1 und 2 Tafel II geht hervor, dass zwischen dem Bandenspectrum des positiven und negativen Pols Unterschiede vorhanden sind, welche der Erklärung noch bedürfen. Die Stickstoffbanden sind dadurch

---

*) Berichte der Berl. Akad. 1879 S. 586.

charakterisirt, dass sie nach Roth hin durch eine scharfe helle Linie begrenzt sind. Bei sehr starker Dispersion, wie sie z. B. Hasselberg anwendete, zerfallen diese Begrenzungslinien in Tripellinien und die angrenzenden Canellirungen in viele einzelne Linien resp. Liniengruppen („Doubletten und Tripletten"), die in den helleren Theilen der Banden heller sind und dichter stehen, in den dunklern schwächer und weiter.

Total verschieden von beiden Bandenspectren ist nun das Linienspectrum Tafel II No. 3, welches man am schönsten erhält, wenn man Flaschenfunken zwischen Metallpolen in Stickstoff überschlagen lässt. In gewöhnlicher Luft zeigen sich dann auch Sauerstofflinien. Bei gewöhnlichem Luftdruck erscheinen die Linien weniger scharf als bei Verdünnung. Nimmt man ein Geisslerrohr mit sehr enger Capillarröhre, so steigt selbst bei einfachen Inductionsfunken die Temperatur des eingeschlossenen Gases so bedeutend, dass das Linienspectrum zu Stande kommt (Wüllner).

Das Bandenspectrum ist so charakteristisch, dass es in der That zum Nachweis von Stickstoff in Gas-Gemengen dienen kann.*) Ist Feuchtigkeit zugegen, so erscheinen auch die Hauptlinien des Spectrums des Wasserstoffs.

Die gewöhnlichen Stickstoffgeisslerröhren des Handels enthalten neben atmosphärischer Luft auch Feuchtigkeit und Quecksilber (von der Pumpe) und liefern daher Linien des Hg und H.

Bei starkem Druck (10 Atmosphären) wird das Spectrum mit starken Funken z. Th. continuirlich (Cazin, Compt. rend. 84, 1155).

Von den zahlreichen Messungen geben wir Angström's und Thalen's für die Hauptlinien.

1) Bandenspectrum des positiven Pols (Capillarrohr) 6321: — — 14, — 295, — — 49, — — 43, — — 26; 5853: — — 46, — — 31, — — 02, — 795, — — 81, — — 52, — — 45, — — 31; 5483: — — 77, — — 42, — — 37, — — 22, — — 06, — — 02; 5387: — — 67, — — 53; 5213: — — 08; 5196: — — 83, — — 79, — — 66.

---

*) Best benutzt dazu das durch den starken Funken resultirende Linienspectrum. Dadurch findet man nach B. bei gewöhnlichem Atmosphärendruck im Wasserstoff noch 1,15 % und im Sauerstoff noch 0,8 % Stickstoff und zwar zuerst durch die Linien λ 500,4, 568,1, 566,6 und 516,4.

Im Ultraviolett beobachtete Verfasser: 4000, 3946 — —18, 3895 — —40 — —07, 3762 — —13, 3670.*)

Nach Goldstein und Wüllner ist das Bandenspectrum des Stickstoffs in seinem Ansehen nicht constant, sondern wechselt in der Intensität einzelner Banden mit der Verdünnung, Röhrenweite, Stärke der Entladung etc.

Das Spectrum des negativen Pols in der Geisslerröhre zeigt sich viel weniger linienreich als das des negativen Glimmlichts in der Luft Tafel II No. 2. H. C. Vogel giebt nur 12 Linien (Poggend. Ann. 146 p. 321).

2) Linienspectrum, nach Lecoq: λ 6604, —560, —482, —171, —161, 5943, —**935**, —711, —**677**, 5534, —492, —454, —**177**, —044, —**003**, 4941, —805, —788, —706, **4648**, — —**33**, — —05, —449, — —34, — —17, — —**14**, —**347**, — —18, —240, — —**33**, — —**00**, —139, —093, — —62, — — 00 s. Tafel V No. 9.

Das Absorptionsspectrum des Stickstoffs bildet zum Theil die sogenannten Luftlinien, die sich im Sonnenspectrum finden und hier am stärksten bei sinkender Sonne, wo die Luftschicht, welche die Sonne durchstrahlen muss, am dicksten ist, sich zeigen. Diese Banden und Linien gehören aber ausser dem Stickstoff auch dem Sauerstoff der CO_2 und dem Wasserdampf an und ist man noch nicht völlig darüber orientirt, welche Banden dem, und welche jenem Bestandtheil zuzurechnen sind (s. § 198).

Sauerstoff, Ozon und seine Verbindungen.

§ **195. Sauerstoff.** Die spectroskopische Beobachtung des Sauerstoffs ist nicht leicht. Es ist schon schwierig, das Gas absolut rein in Geisslerröhren zu erhalten, da Spuren organischer Körper, welche zumeist an dem Glase haften, bei der Funkengebung verbrennen und dann Veranlassung zur Bildung von CO-Linien (s. o.) geben. Die Sauerstoffröhren des Handels enthalten zumeist CO. Die Röhren halten sich auch nicht lange, selbst wenn sie reinen O enthalten. Nach Schuster, dem wir die eingehendsten Untersuchungen über O verdanken**), ferner nach

---

*) Die ausführlichste Untersuchung über das Stickstoffspectrum verdanken wir Dr. Hasselberg in Pulkowa (Mémoire du l'acad. d. Petersbourg S. 32 No. 15. 1885).

**) Als Curiosum sei hier erwähnt, dass die kurze Notiz über Sauerstoff in der ersten Auflage dieses Buchs, bei deren Erscheinen die Kenntnisse über Sauerstoffspectren noch sehr ungenügend waren, Herrn Schuster [der seine Untersuchungen über O erst später veröffentlichte] Veranlassung gab, das ganze Buch in absprechendster Weise in der „Nature“ zu kritisiren. Es dürfte unter solchen Umständen angezeigt sein, auf die Vorrede in erster Auflage hinzuweisen, worin ausdrücklich erklärt ist, dass diejenigen Spectren, welche keine oder geringe Wichtigkeit für die chemische Analyse haben, hier nur kurz berührt werden können.

Wüllner, Paalzow und Verfasser haben sich drei charakteristische Sauerstoffspectra herausgestellt:

1) Spectrum des Capillarrohrs oder Positiven Pols m Geisslerrohr mit Inductionsfunken.

Dieses ist so lichtschwach, dass man es nur im Dunkeln beobachten kann. Es besteht aus wenigen Linien.

Paalzow und Vogel beobachteten: λ 645, (α) 615, 603, 596 [543. 532], δ [500, 497], β 436, 394,5.

Schuster*) beobachtete: λ 615 686, α 54355, 53294, δ 43676.

Schuster nennt dieses Spectrum das zusammengesetzte Linienspectrum. Er hat in Folge der starken Dispersion eines Apparates wohl die schwächeren Linien übersehen.

2) Das Spectrum des Negativen Pols. Als solches verzeichnet Schuster nur Linien und Banden zwischen A und F. Paalzow und Verfasser rechnen dagegen zu diesen noch Linien im Blau und Violett, die in der That bei einfachen Funkenentladungen am —— Pol erscheinen.

Am negativen Pol zeigten sich folgende Linien in Wellenlängen:

nach Paalzow u. Vogel	nach Schuster	nach Paalzow u. Vogel	nach Schuster
635 Bande		{528 bis	5292
615 Linie		{522 Bande	5220
{600 bis	6010 bis	464 Linie	
{595 Bande.	5960.	458 ,,	
{591 bis	590 bis	441 ,,	
{582 ,, .	584.	436 ,,	
{562 bis	563 bis	434 ,,	
{550 ,, .	5553.	432 ,,	
543 Linie		418 ,,	
532 ,,		407 ,,	

Bemerkt zu werden verdient, dass die oben mit α und γ bezeichneten Linien des positiven Polspectrums (s. o.) sich auch im negativen Polspectrum wiederfinden. Die von P. und V. gesehenen und photographirten Linien im Blau, Indigo und Violett hat Schuster nicht verzeichnet; sie stimmen völlig mit dem starken Funkenspectrum im Sauerstoff (siehe 3.) überein. Zeichnung der O-Spectra von P. und V. findet sich Wiedemann, Annal. 1886 B. XIII p. 336.

3) Das „elementare Linienspectrum“, welches starke Flaschenfunken bei gewöhnlichem Druck liefern. Dieses Spectrum ist von allen das glänzendste und am leichtesten herstellbare. Es erlaubt, den Sauerstoff auch in Gemengen zu erkennen.

---

*) Schuster wandte 6 Prismen an (Dr. P. und V. nur 2), daher die grössere Detaillirung.

So ist es unschwer, in einem Gasgemenge, welches im Eudiometer sich befindet, durch Ueberschlagen von Flaschenfunken die Bestandtheile N und O zu beobachten.*) In dem Luftspectrum

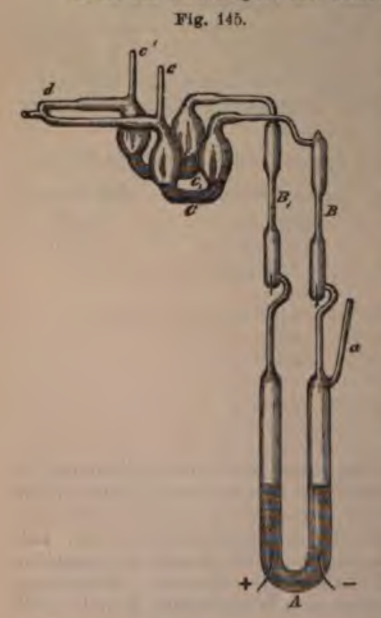
---

*) Nach Best kann man in dieser Weise noch 4,5 % Sauerstoff neben Stickstoff erkennen. Noch empfindlicher dürfte die Photographie sein.

Den Apparat zur Untersuchung des Sauerstoff- und Wasserstoffspectrums, wie ihn Verfasser construirt, erlaubt die elektrolytische Herstellung beider Gase. Seine Einrichtung erläutert die Abbildung Fig. 145.

A ist ein U-förmiges, mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes und mit Platinelektroden versehenes Gefäss; a ein Glasansatz, durch welchen mit Hülfe eines Trichters die Schwefelsäure in das Rohr A hineingebracht wurde; B und B_1 zwei Spectralröhren, C und C_1 zwei kugelförmige, mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali gefüllte Gefässe; c und c_1 die zuzuschmelzenden Ansatzröhren, durch welche die Füllung geschah;

Fig. 145.



d das Glasrohr, durch welches der ganze Apparat an eine Geissler'sche Quecksilberluftpumpe angesetzt wird. Wird nun die Schwefelsäure A durch einige Bunsen'sche Elemente zersetzt, und werden die in den Röhren B und B_1 sich sammelnden Gase durch die Luftpumpe fortwährend verdünnt, so übersieht man, dass in diese Röhren keine Bestandtheile mehr hineingelangen können, welche von dem Quecksilber der Luftpumpe und der Schmiere der Hähne und Stopfen derselben herrühren; die beiden Flüssigkeitsmassen in den Gefässen c und c_1 sperren sie wie Ventile ab.

Leitet man durch die eine von den Röhren B und B_1, welche mit Sauerstoff gefüllt ist, den Strom eines starken Inductoriums, so sieht man, nachdem das Stickstoffspectrum und auch das diffuse nachleuchtende Licht der Verbindung von Stickstoff, Sauerstoff

Tafel II No. 3, welches mit einfachen Funken gewonnen wurde, gehören 5 Linien dem Sauerstoff an, nämlich: —7,5 (λ 617,1), γ 25,8 (λ 517,7)*), 37,25 (λ 494,1), 51 (λ 470,6), 79,8 (λ 431,8). Ein viel reicheres Spectrum liefert der Flaschenfunke. Dasselbe zeigt sich im Grün continuirlich mit 2 hellen Streifen auf grünem Grunde. Während beim einfachen Funken γ (λ 517,7) die hellste Linie bildet (s. o.), ist beim Flaschenfunken die rothgelbe Linie λ 615 die hellste; zwei Linien (λ 645 und 615, nach Angström 617,1) fallen mit Linien des positiven und negativen Pols zusammen.

Salet giebt folgende Liniengruppen O_α (λ 645, — 17,1, — —2). (Schuster**) lässt dieselben ganz weg.) Als $O\beta$ verzeichnet Salet λ 521, — —19, — —7,8, — —6,1; als $O\gamma$ 494,1, — —2,4, — —0,6; als $O\delta$ die 8 Linien von λ 471,2 bis 464,1. (S. Tafel V No. 10.)

Die übrigen stimmen mit dem Spectrum des negativen Pols jenseits F (s. o.)***). Von F bis H gehören die Mehrzahl der Linien des Luftspectrums dem Sauerstoff an.

§ 196. **Absorptionsspectrum des Sauerstoffs.** Dieses bildet einen Bestandtheil der sogenannten atmosphärischen Linien des Sonnenspectrums (s. u.). Es tritt nur bei sehr grosser Dicke und Dichte hervor. Egoroff erkannte es in einer Röhre von 60 m Länge bei 6 Atmosphären Druck. Es zeigte sich alsdann die Gruppe A des Sonnenspectrums (Bande und Doppellinie), Gruppe B

---

und Schwefelsäure verschwunden ist, das Kohlenoxydspectrum (s. Fig. 140 No. 2).

Je länger jedoch der Sauerstoff hineingeleitet und durch die Pumpe wieder herausgeschafft wird, um so mehr schwinden diese Banden, und statt dessen tritt das positive Pol-Spectrum auf.

Die Intensität dieses reinen Sauerstoffspectrums ist sehr gering, doch liessen sich diese Linien sicher bestimmen; bedeutend intensiver ist das Licht an der negativen Elektrode.

Wird jedoch dem Sauerstoff, nachdem er soweit wie möglich verdünnt ist, nur eine Spur Wasserstoff zugesetzt, was bei der Anordnung des Apparates leicht erzielt werden kann, indem man nur den Strom der Zersetzungsbatterie für das Voltameter A umzukehren braucht, so erstaunt man über die plötzlich auftretende Intensität sowohl der Sauerstoff- als auch der Wasserstofflinien.

In diesem Zustande konnte man bei weitem Spalt und zweistündiger Exposition ein brauchbares photographisches Bild der stärker brechbaren Seite der Spectren erhalten.

*) nahe b, Sonne.

**) Schuster giebt noch ein continuirliches Spectrum des O an, welches sich zeigt, wenn die Geisslerröhre nur mässig entleert ist. Der Funke hat alsdann eine gelbe Farbe. Bei weiterem Entleeren geht dann das Spectrum in das des positiven Pols über (Phil. Trans. 170 p. 160).

***) Schuster hebt hervor: λ 4942, —705, —699, — — 61, — —48, —415.

(Bande und 7 Paare). Egoroff schreibt auch die Linie α (Fig. 146) dem Sauerstoff zu (Compt. R. 101, 1143—45).

Olszewski untersuchte das Absorptionsspectrum des flüssigen Sauerstoffes und ermittelte für die Lage der Streifen folgende, auf Wellenlängen reducirte Werthe: In Orange 634—622, Gelb 581—573, Grün 535, Blau 481—478. Bei Untersuchung des Absorptionsspectrums der flüssigen Luft fand derselbe, dass in dem Luftspectrum ausser den für den Sauerstoff charakteristischen Streifen keine anderen Absorptionsstreifen zu finden sind.

Nach Ol. besitzt der flüssige Sauerstoff trotz seiner Farblosigkeit selbst in sehr dünner Schicht eine überaus bedeutende Absorptionskraft, und zwar stimmen seine beiden stärksten Absorptionsstreifen 628 und 577 (Mitte) genau mit den entsprechenden tellurischen Absorptionen des Sonnenspectrums α und δ überein. Hieraus schliesst O., dass es der Sauerstoff ist, welcher jene Absorptionsstreifen verursacht. Die beiden anderen Streifen im grünen und blauen Theile sind bei der relativen Schwäche im Sonnenspectrum nicht nachweisbar (95. Bd. d. Sitzb. d. k. k. österr. Acad. d. Wissensch. II. Abth. 1887. Febr.-Heft).

Aus Egoroff's und Olszewski's Versuchen würde folgen, dass das Absorptionsspectrum des luftförmigen und flüssigen Sauerstoffs übereinstimmt. Aehnliches bemerkt man bei der Untersalpetersäure (s. o.).

§ **197. Ozon** ist blau gefärbt und giebt nach Chappuis und Hartley ein charakteristisches Absorptionsspectrum, das in dem flüssigen wie in dem luftförmigen Zustand identisch ist. Die Intensität ergiebt sich aus den griechischen Buchstaben: 6285, α (6095 bis 5935); β (5350 bis — 270, 5085 bis — — 20, 4925 bis — — 10); γ (4645 bis — — 00, 4400); δ (5470 bis — — 45, 4925 bis — — 10, 4700 bis — 600).

Mit abnehmender Temperatur werden die Banden stärker. Ch. und H. wollen einzelne Banden dieses Ozonspectrums mit atmosphärischen Banden (s. u.) identificiren und sogar die blaue Farbe des Himmels einer Ozonschicht zurechnen.

§ **198. Atmosphärische Luft.** a. Funkenspectra. Wir bemerkten bereits bei der Besprechung der Metallspectren, dass, wenn ein starker elektrischer Funke zwischen Metallelektroden überspringt, das Spectrum desselben einerseits die Metalllinien zeigt und zwar in der Nähe der Pole, und die Linien des Luftspectrums. Als letzteres bezeichnet man gewöhnlich das mit starken Flaschenfunken erzeugte.

Huggins erhielt das Luftspectrum fast rein mit nur drei Platinlinien, wenn er die Funken zwischen hinreichend weit entfernten Platinelektroden überschlagen liess. Um aus den zahlreichen Luftlinien die Metalllinien zu eliminiren, wendet man Platinpole und dann die Pole eines andern Metalls, Gold oder Aluminium, an. Die Linien, die beiden Funken gemeinschaftlich sind, gehören dem Luftspectrum an. Fig. 3 Tafel II stellt das

Luftspectrum des langen Inductionsfunkens nach Lecoq dar. Die Sauerstofflinien desselben haben wir bereits oben angegeben. Die übrigen gehören dem N. an.

Ausser Stickstoff und Sauerstoff enthält die Luft auch noch Wasserdampf und Kohlensäure und eine Spur Kochsalz. Diese Bestandtheile treten nach Kundt im Spectrum des Blitzes deutlich hervor (Kohlensäure ausgenommen). Kundt erkannte, entsprechend Wüllner's Beobachtungen, dass Funken oder Zickzackblitze ein Linienspectrum, die Flächenblitze (wie beim Wetterleuchten) nur ein Bandenspectrum erzeugen. (Poggend. 135, 315.)

Schuster sah wiederholt die Stickstofflinien λ 5002 und 5681, ausserdem aber Banden in Flächenblitzen, die er als Kohlenoxyd und Sauerstoffbanden deutet; α 5592 (CO), β 5334 (O — Pol), γ 5182 (CO), δ 5260 (O — Pol).

b. **Absorptionsspectrum.** Die Luft zeigt eine Menge Absorptionslinien, die man nur dann wahrnimmt, wenn die durchstrahlte Schicht mehrere Meilen lang ist. Am auffallendsten machen sie sich beim Sonnenspectrum kenntlich.

Zantedeschi fand zuerst, dass, wenn die Sonne sich dem Horizont nähert, neue Linien sichtbar werden, und bereits vorhandene sich verbreitern.

Am auffallendsten sind die Veränderungen, welche im Orange und Gelb eintreten. Es erscheinen hier mehrere neue Streifen, von denen namentlich ein breiter Schatten δ (Fig. 146) bei D nach Grün hin bemerklich ist, ferner eine kräftige Linie α, ungefähr in der Mitte zwischen C und D, jedoch näher am C gelegen*) [in Fig. 146 die linke der mit α bezeichneten Linien].



Fig. 146.
Atmosphärische Linien im Sonnenspectrum nach Angström.

*) Henessey, der in Indien beobachtete (proc. R. S. XVIII Juni 16.

C verdickt sich nach beiden Seiten hin, B nach der ultrarothen; ausserdem treten dicht bei B nach a hin eine Menge Absorptionsstreifen auf (s. Fig. 146). A wird breiter und tritt deutlicher hervor; man erkennt ferner das Ultraroth, welches um Mittag (vermuthlich des blendenden gelben Lichts wegen) nicht sichtbar ist und in demselben erscheinen ebenfalls Streifen.

Den Streif δ, sowie α*) und die Verdickungen von C nimmt man jederzeit auch ohne Sonnenlicht wahr, wenn man eine helle Stelle des Horizonts mit dem Spectroskop mustert. Solches ist erklärlich daraus, dass das vom Horizont kommende Licht reflektirtes Sonnenlicht ist, welches die Strahlen nicht enthalten kann, die das Sonnenlicht bereits auf seinem Wege bis zum Horizont und von dort bis zu unserm Auge durch Absorption verloren hat.

Bei feuchtem Wetter erscheinen die Streifen auch in den oberen Regionen der Luft; man beobachtet dann ferner einen Absorptionsstreif zwischen F und B und scheint ein Zusammenhang zwischen der Intensität dieser Linien und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft ziemlich wahrscheinlich. Piazzi Smith nennt sogar die Bande δ das Regenband, weil man aus dem starken Erscheinen desselben auf bevorstehenden Regen schliessen kann.**) Nachmittags offenbaren sich die Streifen rechts und links von D zuerst dadurch, dass das Gelbe als ein bestimmt abgegrenztes Feld erscheint. Bei Beobachtung von Absorptionsspectren mittelst Himmels-

---

1870 p. 6) giebt an, dass die betreffende Linie [812 seiner Scala C = 694, D = 1003] um Mittag ganz fein sichtbar sei, aber schon 3 Stunden vor Sonnenuntergang sich verdickt und nahe vor Sonnenuntergang plötzlich schwarz wird.

*) α der Figur ist identisch mit der d-Linie des Verfassers.

**) H. Klein nennt dagegen Regenbanden die bei feuchtem Wetter erscheinenden Linien rechts von D und links von C Fig. 146. Diese Linien, sagt Kl., verdanken ihr Hervortreten dem Wasserdampf unserer Atmosphäre und werden stärker, wenn dessen Menge zunimmt, nehmen aber ab mit wachsender Trockenheit der Luft. Die Optiker Reinfelder und Hertel in München verfertigen für diese Beobachtungen geradsichtige Spectroskope mit regulirbarem Spalt, bei welchem nach Klein's Angabe die rothen Strahlen mehr gegen die Mitte des Gesichtsfeldes zu liegen kommen, als dies bei gewöhnlichen Spectroskopen der Fall ist. Bei niedrigem Sonnenstande und trockenem und kaltem Wetter zeigt das rothe Ende des Sonnenspectrums die Linien B, C, D rein, bei feuchtem und warmem Wetter wird C doppelt und zugleich erscheinen die Linien nahe D rechts. Dass spätestens 4 bis 6 Stunden nach ihrem Erscheinen Regen eintritt, ist nach Klein fast sicher, und er wünscht, dass in den täglichen Wetterberichten „statt der lächerlichen procentischen Luftfeuchtigkeit“ die Intensität der „Regenbänder“ angegeben würde.

lichts muss man sich hüten, diese atmosphärischen Streifen mit Absorptionsstreifen der zu untersuchenden Körper zu verwechseln.

Man fasst alle Absorptions-Streifen der Luft unter dem Namen der atmosphärischen Linien zusammen. Es ist selbstverständlich, dass dieselben auch um Mittag nicht ganz verschwinden können. Jansen beobachtete, dass bei 8200′ Meereshöhe (auf dem Gipfel des Faulhorns) die atmosphärischen Linien viel weniger hervortraten, als in der Ebene; er constatirte ferner, dass ein grosser Scheiterhaufen, dessen Flamme ein continuirliches Spectrum zeigt, in 21 Kilometer Entfernung atmosphärische Linien giebt, wie das Spectrum der untergehenden Sonne.

Verschiedene der atmosphärischen Linien gehören dem Sauerstoff an, z. B. A, B und α [nach Egoroff s. p. 309].

Angström schreibt den Schatten δ links von D nicht dem Wasserdampf, sondern der Kohlensäure zu und ist er dementsprechend in der nach seiner Tafel gezeichneten Figur mit K bezeichnet (s. Recherches sur le spectre solaire Upsale 1868). Die dem Wasserdampf zugeschriebenen Streifen tragen das Zeichen W.

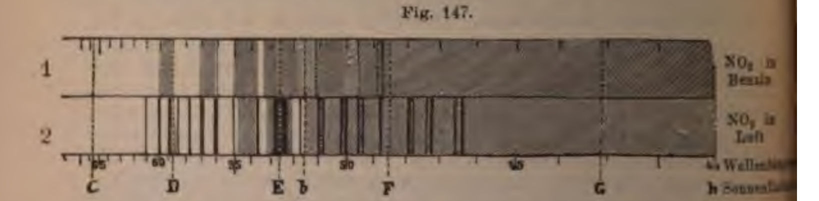
[Dass der Streifen δ der Kohlensäure angehören soll, erscheint etwas zweifelhaft, wenn man in Betracht zieht, dass man denselben an nebligen Tagen in dem sonst continuirlichen Spectrum der Gasflammen wahrnimmt. Olzewsky rechnet ihn dem O. zu.]

Bei sehr starker Dispersion lösen sich diese Banden in feine Streifen auf. Die Absorption der Atmosphäre erstreckt sich aber nicht blos auf den rothen Theil des Spectrums, sondern ist ebenso merklich im violetten und ultravioletten. Diese Theile werden gegen Sonnenuntergang fast völlig ausgelöscht, so dass sie das Auge kaum noch wahrnimmt. Da diese Theile kräftiger auf die photographische Platte als auf das Auge wirken, so ist das Studium über die abnehmende Intensität des violetten Theils des Spectrums bei niedrigem Sonnenstande mit photographischen Platten leichter, als mit Ocularbeobachtung. Verfasser unternahm solche Studien in Berlin und auf seiner Reise von Brindisi bis Ceylon mittelst „Trockenplatten“; theils mit reinen Bromsilberplatten, theils mit solchen, die für Gelb durch Zusatz von Naphtalinroth empfindlich gemacht worden waren. Schon die Beobachtungen der ersteren zu verschiedenen Zeiten in Berlin zeigte deutlich, dass die Durchsichtigkeit der Atmosphäre für die verschiedenen Spectrumfarben ganz ausserordentlichen Schwankungen unterliegt (Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. 1874, S. 88), dass die chemische Wirkung des Lichts sich bald mehr oder weniger weit nach Violett oder Ultraviolett erstreckt und dass die Intensität der Wirkung der einzelnen Farben zu verschiedenen Zeiten äusserst verschieden ist, ohne dass eine gesetzmässige Abhängigkeit dieser Variationen vom Barometerstand, vom Dunstdruck und von der Sonnenhöhe nachgewiesen werden könnte.

Bei seiner Reise nach den Nicobaren, als Mitglied der englischen Sonnenfinsternissexpedition, constatirte er durch Versuche mit photographischen Platten, dass unter Umständen die chemische Wirkung des Gelb stärker sein kann als die sonst gewöhnlich viel intensivere Wirkung des Blau (Poggend. Ann. B. 156 p. 322) und dass trotz beträchtlich grösserer Sonnenhöhe in den Tropen die chemische Wirkung des Lichts bei nicht völlig klarem Wetter weit hinter der vorausgesetzten zurückbleibt. Die durchsichtigste Atmosphäre im Meeresniveau findet man in der Wüste, namentlich unweit Suez. Jannsen fand die Luft in dem hochgelegenen Simla (Himalaya) so durchsichtig, dass er die ultravioletten Strahlen deutlich erkennen konnte.

§ 199. **Oxyde des Stickstoffs.** 1) Untersalpetersäure. Im dem rothen NO_2-Dampf einer Flasche mit rauchender Salpetersäure erscheinen zahlreiche Linien im Grün und Blau. In höherer Temperatur wird der Dampf dunkler und dann fast undurchsichtig, indem sich die Linien vermehren. Im elektrischen Lichte bemerkt man dann nach Brewster gegen 2000 solcher Linien. In dünner Schicht erscheint mit Taschenspectroskop das Spectrum wie Fig. 147 No. 2.

Fig. 147.



Absorptionsspectra der Untersalpetersäure.

Nach Morren zeigen dampfförmige salpeterige Säure und Untersalpetersäure dasselbe Absorptionsspectrum. Dieser Umstand ist auf eine Zersetzung des NO_2 H-Dampfes zurückzuführen. Link erklärt, dass NO_2H in der Hitze zerfalle in NO_2 und NO, die sich in der Kälte wieder vereinigen. Nach Moser erscheinen bei NO_2 auf Theilstrisch 21—26 dunkle Linien, die meisten liegen aber zwischen 35—90.*) Die Linien auf 35—71 sind fein, die von 73—90 breiter.

---

*) Na liegt auf 50 seiner Scala, Sr δ auf 98 (Poggendorff, Ann. 137, 165).

Flüssige NO_2 giebt nach Kundt (Pogg. 141. 157) im grünen und rothen Theil des Spectrums drei bis fünf matte schwarze Banden, die mit den Absorptionsstreifen des Dampfes übereinstimmen.

Gernez bestätigt dieses. Aehnlich verhält sich H_2O freie N_2O_4 gelöst in Benzin, Nitrobenzol, CS_2, Chloroform (s. Fig. 147 No. 1). Dagegen giebt NO_2, gelöst in NO_3H die Streifen nicht, woraus Gernez schliesst, dass hier eine Verbindung der NO_2 vorliegt. Schüttelt man NO_2 haltige NO_3H mit CS_2, so geht die NO_2 an CS_2 über und giebt die Streifen (Compt. rend. 74. 465).

Verfasser untersuchte mit Zeiss-Apparat (s. p. 60) das Spectrum der NO_2 als Gas und in Benzin, welches mit rauchender NO_3H geschüttelt wurde, nebeneinander und erhielt die Spectra Fig. 147.

Die Wellenlängen der wichtigsten Streifen (die bei stärkerer Dispersionen in Linien zerfallen) ergaben sich innerhalb der Genauigkeitsgrenzen seines Instruments wie folgt:

NO_2 = Dampf (Fig. 147 No. 2)		NO_2 = Lösung (Fig. 147 No. 1) Grenzen der Banden
472	feiner Streif,	
480	Doppelstreif,	
488	feiner Streif,	488
495	Doppelstreif	495
500, 510	dicke Doppelstreifen,	500, 512
518	feiner Streif,	518
521	dicker Streif, eine aus feinen Linien bestehende Bande abgrenzend,	
531	andere Seite dieser Bande,	535
538, 550	Linien, eine Bande zwischen sich einschliessend,	538, 550
562, 570	stärkere Linien,	562, 572
571, 585	schwache Linien,	
591, 600, 610	stärkere Linien.	589, 600

Eine sehr eingehende Untersuchung und Zeichnung des NO_2-Spectrums mit ca. 400 Linien hat Hasselberg publicirt. [Mémoire de l'ac. d. St. Petersbourg (7) 26 (1879)].

Für Chemiker reicht die Kenntniss der obigen Tabelle mehr als hin.

2) Uebersalpetersäure. Wenn man nach Hautefeuille und Chappuis (Compt. rend. 92, 80) ein völlig trockenes Gemenge von O und N elektrisirt, so erkennt man bei 2 m Rohrlänge die Ozonstreifen und ausserdem sehr feine dunkle Linien im Roth, Orange und Grün, die keiner bekannten Verbindung angehören. Schüttelt man Wasser mit dem Gas, so wird es sauer und es bleibt nur das Ozonspectrum zurück. Erhitzt man das Gas zur Rothgluth, so verschwinden beide Spectra und dafür stellt sich das der NO_2 ein. Solches geschieht auch mit der Zeit allmählich. H. und Ch. halten die Verbindung, welche die Streifen giebt, für Uebersalpetersäure, die sich allmählich zersetzt und NO_2 bildet (Chem. Ber. 1881 p. 357).

Dieselben geben folgende Banden:

λ 6680 bis — —50, —390, —320 bis —280, —280 bis — —50, 6170, —060, 5980, — —00 bis —885.

3) Stickstoffoxyd. NO löst sich bekanntlich in Eisenvitriollösung zu einer tintenschwarzen Flüssigkeit auf. Dieselbe ist, hinreichend verdünnt, braun und zeigt bei einer ziemlich allgemeinen Verdunkelung des Spectrums nach des Verfassers Beobachtungen einen Absorptionsstreif auf D.

Wasserstoff und seine Verbindungen.

§ 200. **Wasserstoff.** 1) Flammenspectrum. Wasserstoff liefert in Luft oder Sauerstoff verbrannt nur einen schwachen hellen Schein im Grün. Ist Wasserstoff im Uebermaass vorhanden, so sieht man nach Plücker die nachbezeichneten hellen Linien H_α und H_β (Poggend. Ann. 116 p. 48).

2) Das Funkenspectrum. Lässt man durch Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck in der Vorrichtung Fig. 135 pag. 283 Funken schlagen, so erkennt man drei Linien: eine rothe, mässig scharfe, zusammenfallend mit C-Sonne, eine blaugrüne breitere und unschärfere, zusammenfallend mit F-Sonne, und eine noch unschärfere blaue nahe G (λ 434,3). Bei noch höherem Druck werden die Linien noch unschärfer und verwandeln sich in breite Banden. Vermindert sich aber der Druck des Gases, indem man das in einem Geisslerrohr befindliche Gas mit der Luftpumpe evacuirt, so werden die Linien schärfer und schärfer, bald erkennt man noch eine vierte violette Linie λ 4101. Ist der Druck auf zwei Millimeter gesunken, so leuchten die Linien prachtvoll und zugleich werden neben ihnen, namentlich im Gelbgrün und

Blau, eine grosse Zahl feiner Linien sichtbar. Diese rechnet man einem zweiten Wasserstoffspectrum zu, während man die glänzenden Hauptlinien, die man mit α (C), β (F), γ (λ 434,3) und δ (λ 410) bezeichnet, als erstes Spectrum hinstellt*) s. Tafel V No. 8.

Längere Zeit waren die genannten Hauptwasserstofflinien die einzigen, welche man kannte, bis Verfasser in chemisch reinem elektrolytisch hergestellten Wasserstoff, der mittelst des Apparats Fig. 145 gewonnen war, auf photographischem Wege noch eine Reihe bis dahin unbekannter Hauptlinien im Violett und Ultraviolett beobachtete. (Bericht d. Berl. Acad. d. W. 1879 S. 586, 1880 p. 193.)

Schon beim Photographiren einer nicht ganz reinen Wasserstoffröhre war ihm eine ganz nahe bei H' Fraunhofer liegende sehr helle, d. h. photographisch stark wirkende Linie aufgefallen.

H' und H'' (Fraunhofer) gehören aber dem Calcium an. Nun erhielt Huggins bei der Photographie der Spectra der hellen Sterne Sirius und Vega nur eine der beiden H'-Linien. Lockyer schloss daraus auf eine Dissociation des Calciums in jenen Sternen und Verschwinden des Bestandtheils, welchem H'' angehört [s. § 72]. Verfasser vermuthete dagegen, dass hier nicht eine Calcium-, sondern eine Wasserstofflinie im Spiele sei. Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit, als er im Spectrum des chemisch reinen Wasserstoffs ausser der Linie nahe H' noch 4 ultraviolette photographisch nachwies, welche in ihrer Lage vollständig mit Huggins's fast gleichzeitig publicirten photographirten schwarzen Siriuslinien übereinstimmten.

Die vom Verfasser publicirten Hauptwasserstofflinien im Violett und Ultraviolett sind H ε λ 3969 (nahe H'), H ζ 3887, H η 3801, H θ 3795, H λ 3769.

Ausser diesen Hauptlinien wurden noch im Violett und Ultraviolett eine Reihe schwächerer jenseits H erkannt, im Ganzen acht.

Diese werden neben den schwächeren Linien, die ausser den Hauptlinien in der Geisslerröhre erscheinen, dem zweiten Spectrum des Wasserstoffs zugerechnet.

Eine Veranlassung, diese Linien als besonderes Spectrum des Wasserstoffs hinzustellen, liegt nach Verfassers Ansicht nicht vor. In der That können die Hauptlinien α, β, γ, δ ohne die

*) Durch den starken Funken kann man mittelst dieser Linien noch 1/4 % Wasserstoff neben Stickstoff erkennen.

feinen Nebenlinien erhalten werden (bei höherem Druck resp. stärkeren Funken), aber noch niemals hat man das sogen. zweite Spectrum ohne die Hauptlinien erhalten; ja dieselben werden keineswegs mit Entwicklung des sogen. zweiten Spectrums schwächer, sondern immer heller und heller!!

Mit demselben Rechte, wie man vom zweiten Spectrum des Wasserstoffs spricht, könnte man auch von einem zweiten Spectrum des Natriums und Lithiums reden, mit Rücksicht auf die Thatsache, dass bei höherer Temperatur (Funke gegenüber Flamme) neue Linien, die bei niederer Temperatur nicht sichtbar sind, zu den Flammenlinien treten.

Noch mehr müsste man das Funkenspectrum des Kaliums als zweites Spectrum auffassen, da hier die Nebenlinien des Flammenspectrums zu Hauptlinien werden.

Die vollständigste Messung des zweiten Wasserstoffspectrums verdanken wir Hasselberg. Dieselbe beschränkt sich auf die Region H_α bis λ 4412 (Mémoire de l'acad. de St. Petersbourg 1882 XXX No. 7, 1883 XXXI No. 14).

Die hauptsächlichsten Linien Hasselberg's sind: 6323,8; —223,9; —182,19; — —34,4, — —20,98; —080; — —17,46; 5974,87; — —30,77; —887,87; — —12,00; —759,35; —688; —633,43; —595,65; — —36,40, — —04,50; —459,60; — —19,03; —387,53; — —02,64; —265,78; —195,90; — —46,48; — —13,29; —084,56, — —54,22; — —12,21; 4972,51; — —33,54; —875,23; — —60,60; — —37,31, —796,81; — —62,53; —718,33; 4683; — —,10; — —33,10; —579,44; — —33,72, —497,53; — —60,62; — —47,24, — —12,00.

§ **201. Verbindungen des Wasserstoffs.** 1. Ammoniak giebt ein wirkliches Flammenspectrum und wird dadurch seine überaus grosse Aehnlichkeit mit Alkalien noch auffallender. Leitet man Wasserstoffgas durch eine Flasche mit wässrigem Ammoniakgas, so verbrennt der Wasserstoff mit einer innen gelb gefärbten Flamme. Aehnliches geschieht, wenn man Ammoniak in den Saum einer Bunsenflamme leitet, man sieht dann ein schwaches Spectrum mit zahlreichen hellen Bändern, die sich nach Dibbits von —15 bis +40 erstrecken*) und bei sehr feinem Spalt sich in Linien auflösen. Der hellste Streif liegt dicht bei der Natronlinie bei + 5, dann finden sich aber auch con-

---

*) Dibbit's Apparat (Poggendorff's Annalen 122, p. 521) gab die Sonnenlinien auf folgenden Scalentheilen: A 24, B 19,5, C 14,4, D 0, E 18,7, F 22,3 (wahrscheinlich Druckfehler), G 69,5, H 100.

tinuirliche Lichtparthien im Roth, ebenso ein helles Band (bei —10), helle Streifen bei —8, —7, —6, —4, +14, +19, +30, dazwischen schwache helle Banden. Dass dieses Spectrum dem Ammoniak und nicht etwa dem Stickstoff oder Wasserstoff angehört, geht aus der Nichtübereinstimmung der betreffenden Linien hervor.

Noch schöner sieht man das Ammoniakspectrum, wenn Ammoniak (statt Wasserstoff) mit Sauerstoff in der Knallgaslampe verbrennt.

Ein Absorptionsspectrum des Ammoniaks erkennt man, wenn man sehr starke Ammoniaklösung auf eine 1,6 m lange Röhre füllt und kräftiges Licht hindurchfallen lässt. Man erkennt dann drei Streifen (Fig. 148 No. 1); einer bei C ist breit und ganz schwarz; der zweite liegt auf —10,3, der dritte in der Mitte zwischen D und E*) (Schönn, Wiedemann Ann. 1878). Den ersten Streif sieht man schon bei $^1/_2$ m Länge. Neben diesen Streifen macht sich der Wasserstreif (s. u.) bemerkbar.

2. Wasser. 1) Ein Emissionsspectrum des Wassers zeigt sich schon in der Wasserstoffflamme. Dieselbe zeigt für das Auge nur ein continuirliches schwaches Spectrum im Grün. Photographirt man aber das Spectrum einer Wasserstoffflamme, die in Luft oder O verbrennt, so erhält man das Wasseremissionsspectrum (Huggins).

Es zeigt brillante Linien im Ultraviolett, die am brechbarsten Ende mit zwei starken Linien: 3062 und 3068 beginnen; dann folgt eine weniger starke und neblige Linie 3080, ferner eine starke Linie 3090; daran reihen sich eine Anzahl engstehender Linien von 3094—3276.

Wenn man gewöhnliches Leuchtgas verbrennt, so erhält man ausser den H_2O-Linien noch Kohlenlinien, so die starke Linie 4310, eine neblige Bande und zwei Strahlen 3872 und 3890, die den Anfang einer nach K hin sich erstreckenden Gruppe bilden.

Alkohol giebt ebenfalls die Wasser- und Kohlenlinien (Compt. rend. 1880 T. XC S. 1455)

Nach Grünwald erhält man die Wellenlängen der Wasserlinien, wenn man die Wellenlängen der Wasserstofflinien des zweiten Spectrums (s. p. 318) mit $^1/_2$ multiplicirt (s. u.).

2) Ein Absorptionsspectrum des Wassers bemerkt man nach Schönn, wenn man filtrirtes Wasser auf eine mindestens

*) Schönn's Apparat zeigt Li_α auf —19,2, Tl_α auf 18,4.

2 Meter lange Röhre füllt und der Länge nach hindurchsieht. Nöthig ist hierbei eine sehr helle Lichtquelle*) und absolute Freiheit von Trübungen. Schönn erkannte zwei Streifen, einen starken bei —2,5, 2 Theilstriche breit und einen schwächeren auf C**) (Fig 148 No. 2).

Fig. 148.



Absorptionsspectra.

Wenn man am Rande eines durchsichtigen Gewässers mit sehr hellem Grunde (Kalkfels, Sand) das Spectroskop auf den sonnenbeschienenen Grund richtet, so erkennt man die Absorptionsstreifen leicht. Zuweilen giebt aber Wasser ganz andre Absorptionen; so beobachtete Verfasser in dem Wasser der blauen Grotte zu Capri eine Auslöschung des Roth bis zur Linie D (ähnlich wie bei Kupfervitriol), dabei aber einen auffallenden Absorptionsstreif auf b E.

Die Farbe des Wassers wird sehr wesentlich durch Beimengungen (Kalk, Kieselerde etc.) beeinflusst.

Capitel III.

Metalloide, welche charakteristische Absorptionsspectra liefern.

Zu dieser Gruppe gehören die Salzbilder (Halogene): Chlor, Brom, Jod und ihre Verbindungen.

§ **202. Chlor.** Die Erkennung des Chlors durch Spectralanalyse erfolgt am besten durch die Beobachtung des $BaCl_2$-Spectrums im Funken (s. p. 118). Die Spectra des freien Chlors haben bis jetzt für die Analyse noch keine Wichtigkeit.

---

*) Eine sehr starke Petroleumlampe von 50 Kerzen ist hierzu gut geeignet. Noch besser Knallgaslicht.

**) Von dem benutzten Spectralapparat giebt Schönn nur an, dass die Entfernung Th—Li 43 Theilstriche beträgt.

1) Emission. Cl liefert kein Flammenspectrum, sondern nur ein solches im Funken beim Elektrisiren von chlorhaltigen Geisslerröhren, dessen Hauptlinien auch beim Behandeln der Salzsäure im Entlader (s. u.) mit sehr kurzem Funken erscheinen. Lecoq hat dieses Spectrum gezeichnet (s. Tafel II No. 4).

Er giebt später (C. R. 91 p. 902, 1880) noch eine detaillirte Beschreibung des Chlorlinienspectrums. Es enthält zahlreiche Linien von Gelb bis Anfang von Cyanblau und hebt er namentlich 5216, 5103, 5079 heraus. Hasselberg betont dagegen 5457, — —44, — —24, —392, —220, —216. Plücker und Hittorf geben noch zahlreiche Linien bis 4258 und heben noch 4346 hervor. (S. Salet's Zeichnung Tafel V No. 11.)

Chlor mit Wasserstoff verbrannt liefert ein schwaches continuirliches Spectrum mit der hellsten Stelle im Grün.

2) Absorption. Chlor zeigt aber in sehr langer Schicht ein Absorptionsspectrum. Gernez erhielt dasselbe in 4,7 m langen Röhren. Es besteht aus zahllosen Linien im Blau und Grün. Violett wird ganz absorbirt. Zahlenangaben fehlen noch.

Nach Morren tritt das Absorptionsspectrum des Chlors schon hervor bei Schichten des Gases von 1,5 m Dicke und bei einer starken Dispersion, wie sie die Anwendung zweier Prismen liefert. Die Absorptionsstreifen beginnen nach Morren im grünlichen Theil hinter b; sehr ausgeprägt sind sie bei λ 306; sie sind unregelmässig vertheilt und gehen bis über F bis λ 475. Darüber hinaus verschwindet nach Violett hin alles durch einseitige Absorption (Poggend. 137. 165). Dieses Chlorspectrum lässt sich sehr gut im Knallgaslicht beobachten.

§ 203. **Chlorverbindungen.** 1) Unterchlorsäure und chlorige Säure geben nach Gernez deutliche Absorptionen nur im Blau und Violett, welche Farben sie im flüssigen Zustand vollständig absorbiren (C. R. 74 p. 660 und 803).

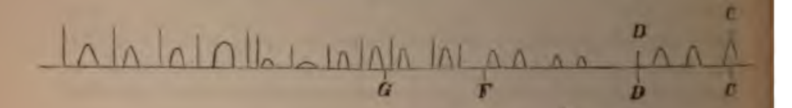
2) Unterchlorige Säure giebt bei 1 m Dicke dasselbe Absorptionsspectrum wie Cl_2O_3 und ClO_2 in Dicke von einigen Centimetern. Die Lösung derselben in H_2O lässt die hauptsächlichsten Streifen des Gasspectrums wieder erkennen. Die Uebereinstimmung der Spectren deutet auf eine Zersetzung hin, bei welcher unterchlorige Säure resultirt. Die Sache liegt ähnlich wie bei den angeblich gleichen Spectren von NO_2H und NO_2.

3) Chlor- und Bromselen und Chlor- und Bromtellur geben ebenfalls schöne Absorptionsspectren (Gernez a. a. O.). Selenchlorürdampf ein canellirtes Absorptionsspectrum.

4) Die blaue Salzflamme. Wirft man Kochsalz in ein sehr starkes Kohlen- oder Holzfeuer, so lodert eine blaue Flamme auf, die helle Spectrallinien zeigt. Diese sind schon längst bekannt, aber erst neuerdings von Smith näher be-

stimmt (Chem. News 1879, p. 141). Derselbe erkannte, dass sie auch von $BaCl_2$, $SrCl_2$, KCl, AmCl, Hg_2Cl_2 und HCl hervorgerufen werden. Sm. erhielt dasselbe Spectrum, wenn er in eine Wasserstoffflamme NH_3 und HCl aus zwei Spitzen blies. Die beste Methode, das Spectrum darzustellen, ist, Calomel auf Eisendrahtgaze im Bunsenbrenner zu erhitzen. Nahe ebenso gut wirkt Salmiak. Das Spectrum ist ausgezeichnet durch eine Serie grüner, blauer und violetter Doppelbanden (s. Fig. 149*); bei jedem Paar ist die schwächer brechbarere die

Fig. 149.



breitere. Ein elektrischer Funke in Chlorwasserstoff liefert ein ähnliches Spectrum; nur die violetten Banden fehlen. Die rothen Linien dieses Funkenspectrums und die der blauen Salzflamme coincidiren genau. Die übrigen sind noch nicht genügend gemessen.

Smith rechnet das Spectrum dem HCl zu, da er es nur erhalten konnte, wenn neben Cl auch Wasserstoff gegenwärtig war. E. Vogel beobachtete einen blauen Schein und Linien, wenn in einem Bunsenbrenner Zinkchlorid geglüht wurde; jene schienen mit Smith's Spectrum identisch zu sein.

§ **204. Brom.** 1) Emission. Br. liefert kein Flammenspectrum, wohl aber ein Funkenspectrum im verdünnten Zustande in der Geisslerröhre, das Plücker, Hittorf und Salet untersucht haben.

Erstere geben folgende Hauptlinien, 6357, — 158, 5827, 5598, — 446, — — 36, — 326, — 292, — 168, 4787, — — 06, — 680, 4625, — 543, — 363 (s. Salet's Uebersichtszeichnung Tafel V, Fig. 12).

---

*) Die Smith'sche Figur scheint nicht ganz correct. Die Entfernung der Sonnenlinie F D ist zu gross im Vergleich zu F G. F liegt meist in der Mitte zwischen D und G (siehe die Scalenablesungen p. 41).

2) Absorption. Von grösserem Interesse ist das Absorptionsspectrum des Broms, das am eingehendsten Hasselberg untersucht hat,*) Bromdampf zeigt sich in der Farbe der der NO_2 ähnlich, weicht aber sehr erheblich durch das Absorptionsspectrum davon ab, indem es nur eine Reihe ganz feiner dicht stehender Linien zeigt, die sich je nach der Dichte des Dampfes bis Grün resp. Orange erstrecken, während sich nach Violett hin eine allgemeine einseitige Absorption anschliesst. Man muss, um die Linien zu sehen, zu Apparaten stärkerer Dispersion greifen. Im Taschenspectroskop erkennt man bei 8 cm Dicke im Bromdampf gewöhnlicher Tension nur bei sehr scharfer Einstellung eine Reihe sehr feiner spinnwebartiger, dichtstehender Linien ziemlich gleichen Abstands, und ohne die für NO_2 so auffallende, auch im kleinen Spectroskop sich verrathende Gruppirung (s. Fig. 147).

Selenbromiddampf giebt ein cauellirtes Bandenspectrum (Gernez a. a. O.).

§ **205. Jod.** 1) Emission. J. liefert gleich den andern Halogenen ein Linienspectrum in der Geisslerröhre bei starker Verdünnung, dann aber auch ein Bandenspectrum. Solches bekam Salet ebenfalls in der Geisslerröhre bei Anwendung niedriger Elektricitätsspannung. Dieses bildete die Umkehrung des Absorptionsspectrums des Joddampfs (s. u. Compt. rend. 1875. 76). Wüllner erhielt dasselbe Spectrum mit Jod im Wasserstoffverflüchtiger.**) Plücker hat dagegen erst beim Einblasen von O in die J-haltige Wasserstoffflamme ein Bandenspectrum, jedoch anderer Art (ähnlich dem der Kohlenstoffflamme) erhalten, das vom Absorptionsspectrum verschieden ist. Das gleiche berichtet Mitscherlich. Die Hauptlinien des Funkenspectrums sind: J δ 579, — — 8, — — 6,5, — — 4, — — 1,5, 569,5; Jε 563; γ 596; β 607,5; ζ***) 549,6, — — 7, — — 4,7, — — 0,7; η 534,8, — — 3,8. (S. Salet's Uebersichtszeichnung Tafel V No. 13.)

2) Absorption. Jod ist in Dampfform prachtvoll violett gefärbt und lässt das violette Licht selbst in den dicksten Schichten

---

*) Berichte der Petersb. Acad. 1878. 26. 4.

**) Der Wasserstoffverflüchtiger giebt mit Jod eine Flamme, die äusserlich grün ist; diese Färbung rührt nach Salet von Jodsäure her (Compt. rend. 80. 884). Diese liefert ein Bandenspectrum, dessen Banden nach Roth hin abschattirt sind.

***) Salet bezeichnet mit α, β, γ die Reihenfolge der Hauptlinien oder Liniengruppen von Roth ab gerechnet ohne Rücksicht auf ihre relative Stärke.

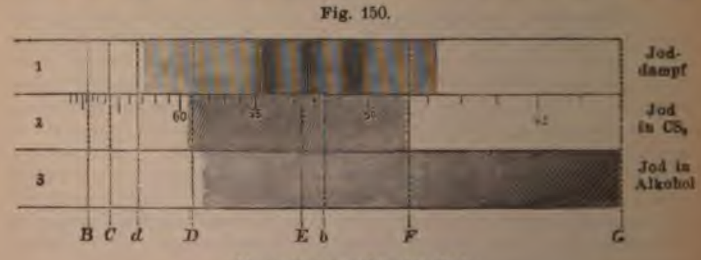
durch (Thalen). In dünneren Schichten (schon Reagenglasdicke reicht hin) absorbirt es vorzugsweise Grün (Fig. 150 No. 1), in dickeren Schichten auch Orange und Gelb. Im Grün erkennt man 3 Streifen bei gewisser Dicke, die aus feinen Linien bestehen. Die Linien erstrecken sich bis tief ins Roth. Detaillirte Messungen hat Thalen gemacht.*)

Mit Erhöhung der Temperatur dehnt sich die Absorption über alle Theile des Spectrums, ausgenommen Violett, aus.

Jod, in Alkohol gelöst, sieht gelb aus, absorbirt im verdünnten Zustande das Blau ganz analog dem Eisenchlorid (s. Fig. 150 No. 3), im concentrirten rückt die Absorption weiter nach Gelb und Roth. Jod, in CS_2 gelöst, giebt eine violette Flüssigkeit, die verdünnt einen verwaschenen breiten Streifen im Grün zeigt (No. 2), im concentrirten Zustande lässt es nur die ultrarothen Lichtstrahlen durch, so dass es Tyndall als Strahlenfilter benutzt, um diese Strahlen zu isoliren.

Die Verschiebung der Absorption von Blau nach Grün,

Fig. 150.



Absorptionsspectra des Jods.

je nachdem man Jod in Alkohol oder CS_2 löst, erklärt sich aus der stärkeren brechenden Kraft des letzteren. Aus der starken Absorption des Grün erklärt sich auch die violette Farbe der CS_2-Lösung, aus der starken Absorption des Blau die gelbe Farbe der anderen.

§ **205a. Jodverbindungen.** Einfach Chlorjod giebt nach Gernez schon bei 30 cm Dicke ein Absorptionsspectrum von etwa 20 feinen Linien vom äussersten Roth bis jenseits D.

*) Siehe Kayser, Spectralanalyse p. 283.

Bromjod hat bei 80 cm Dicke einen himbeerfarbenen Dampf mit feinen Absorptionslinien im Roth, Orange und Gelb, abweichend von denen des Br und J (Gernez, Compt. rend. 74. 465).

§ **206. Fluor.** Ueber das Spectrum des Fluors liegen erst wenige Untersuchungen vor. Salet verglich Chlor und Fluorsilicium im Geisslerrohr und schrieb die nach Abzug der gemeinsamen Siliciumbanden übrig bleibenden Linie dem Fl. zu.

Diese sind α 692, — 86, — 78; β 640; γ 623.

Dem Fluorkiesel rechnet er Banden bei λ 550, 520, 440 bis 450, 410 und 402 zu (s. Tafel V No. 14).

Abschnitt IX.

Die Gesetze der Vertheilung der Spectrallinien.

§ 207. Die Homologieen der Spectra. Wir haben mehrfach Gelegenheit genommen, auf die Aehnlichkeit der Spectren chemisch ähnlicher Körper hinzuweisen; besonders auffallend tritt diese in den Spectren der „Triade" Kalium, Rubidium, Caesium hervor (vergl. Fig. 94, 99, 100 und 104). Der violetten Kalilinie (die sich als doppelt erweist, s. p. 142 Anm.) entsprechen die violetten Rubidiumdoppellinien α β und die blauen Caesiumdoppellinien α β. Ingleichen hat die rothe Kalidoppellinie ihre Analogie in der rothen Rubidiumdoppellinie. Auch bei den zwischen liegenden Linien ergeben sich Analogien in Bezug auf Art der Gruppirung und Stärke.

Auffallend ist dabei, wie die Liniengruppen von Kβ, Csα u. β und δ, Rbα u. β um so weiter nach Roth hinrücken, je höher das Atomgewicht der Körper ist. Aehnliches gilt für Kα, Rbδ, so dass man daraus die Vermuthung schöpfen darf, dass die analoge rothe Cs-Linie, die man nicht kennt, in dem unsichtbaren Ultraroth liege (s. p. 175).

Ganz ähnliche sehr auffallende Analogien ergeben sich bei Vergleichung der chemisch so ähnlichen Metalle Zink und Cadmium (s. Tafel II No. 6 u. 7).

Auch hier rücken die Liniengruppen oder die „Schwerpunkte" der Linien (s. u.) um so mehr nach Roth hin, je höher das Atomgewicht ist.*)

Bei anderen Metallen tritt jene „Aehnlichkeit" der Spectren ähnlicher Elemente weniger hervor.

---

*) Dagegen tritt Ciamician auf mit Rücksicht auf die Spectren des P, As u. Sb und des Cl, Br u. J, deren Liniengruppen mit steigendem Atomgewicht nach Violett hinrücken. Er nimmt an, dass die Wellenlängen chemisch verwandter Elemente mit ihrer chemisch lebendigen Kraft (Mohr, mechan. Theorie der Affinität 1867 p. 77) zunehmen.

Ciamician hat aber nachgewiesen, dass sie in sehr ausgereiteter Weise existiert.

Um sie zu beobachten, muss man aber die unter verschiedenen eobachtungsbedingungen sichtbaren Linien insgesammt berückchtigen.

Die ähnlich liegenden Linien ähnlicher Elemente nennt iamician homologe.

Er sieht hierbei die Natrondoppellinie als Vertreter der rothen α- und Rbγ-Linie an und vermuthet die homologe zu Kβ beim a im Ultraviolett. Leider aber passt das dritte Element der riade Li nicht in sein System. Er glaubt, dieses zu Thallium ellen zu müssen und das scheint mehr als bedenklich mit Rückcht auf das periodische System. Auch bei der Gruppe der Erdkalimetalle Ba, Sr und Ca gelingt die Identificirung der homologen nien weniger gut als bei K, Rb und Cs.

Bei den auffallend ähnlichen Spectren Cd und Zn nimmt amician statt der drei homologen Linien im Blau, von denen die echbarsten sehr wenig gegen einander verschoben sind, eine Mittelie (Schwerpunkt) als Vertreter an. Man erhält dieselbe durch albirung der Entfernung γδ Zn und βδ Cd Tafel II 6 u. 7.

Diese ergiebt für Zn eine Mitte bei 51,29. Dann wird die tfernung dieser Mitte von α (44,6) halbirt. Dadurch ergiebt h für Zink ein Mittel als Vertreter der drei Linien bei 47,945.

Die Mittellinie beim Cadmium liegt dann weiter nach der hwach brechbaren Seite hin.

Von anderen Gruppen, die Ciamician zusammengestellt hat, wähnen wir Li, Th, Bi, Pb, wo die Einreihung des Li Bedenken regt, ferner Fe, Co, Ni; Mn und Cr; Hg, Ag, Cu; Pt, Pd, Au, e Halogene (Fluor ausgenommen) und P, As u. Sb.

Auch die Homologieen zwischen Verbindungsspectren, z. B. i BCl_2, $BaBr_2$, BaJ_2 (s. Fig. 98 p. 156), in Bezug auf die Linien α d β der drei Spectra (die allerdings schon Mitscherlich vor ihm kannt) hebt Ciamician hervor.

Derselbe giebt auch Spectral-Zeichnungen, die allerdings e Analogie deutlich zeigen, die aber, verglichen mit andern rstellungen, z. Th. mehr ein subjectives als ein objectives Bild r betreffenden Spectra zu sein scheinen (s. p. 290).

Manche Vergleichungen (z. B. die der schwach brechbaren Banden s Cy mit den stark brechbaren des N) sind nicht mehr zulässig, nn man die Photographien beider Spectra vergleicht, wo die ale Verschiedenheit des Charakters der betr. Cyan- und Stickffbanden auffallend hervortritt.

Ciamician stellt den Satz auf, dass jede natürliche ruppe von Elementen ihr eigenes Spectrum habe, elches bei den einzelnen Gliedern der Gruppe nur durch verschieden erscheint, dass die homologen

Linien oder Gruppen verschoben erschienen und mitunter gewisse Liniengruppen zurüktreten.

Dieser Satz bildet keine absolute Wahrheit, wohl aber eine Annäherung an solche.

§ 208. **Beziehungen zwischen Atomgewicht und Stellung der Spectrallinien.** A. Mitscherlich machte zuerst darauf aufmerksam, dass in den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bariums gewisse ähnlich liegende Linien vorhanden sind. Merkwürdig ist nun, dass die Abstände dieser charakteristischen in der Figur 98 leicht kennbaren Linien, die mit α und β bezeichnet sind, sich wie die Atomgewichte derselben verhalten. Fluorbaryum machte eine Ausnahme von diesem Verhalten.

Anders ist's bei Calcium und Strontium. Hier sind die Entfernungen der entsprechenden Linien den Atomgewichten umgekehrt proportional, wenigstens für $CaBr_2$, $CaCl_2$ und $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrJ_2. (CaJ_2 hat kein Spectrum gegeben; Mitscherlich hat aber aus der Entfernung der Linien im $CaCl_2$ und $CaBr_2$ die Stellung der Linien im CaJ_2-Spectrum berechnet und gezeichnet.) $CaFl_2$ und $SrFl_2$ macht eine Ausnahme von obiger Regel.

Denkt man sich nach Mitscherlich einen Punkt der Scala, der von der ersten $BaCl_2$-Linie um die Entfernung η absteht, so dass das Verhältniss:

$$\frac{\text{Entfernung der ersten } BaCl_2\text{-Linie}}{\text{Entfernung der zweiten } BaCl_2\text{-Linie}} = \frac{\eta}{\eta + 3{,}9}$$ ist, wo 3,9

der Abstand der beiden Linien in Scalentheilen ist, so ist dieses Verhältniss für $BaBr_2$ und BrJ_2 annähernd dasselbe als für $BaCl_2$.

Die von Mitscherlich gegebenen Gesetze würden als Zufälligkeiten gelten können, denn der Abstand der Spectrallinien ist nichts weiter als die „partielle Dispersion" (s. p. 42) derselben und diese ist für jede Glassorte verschieden. Der Umstand aber, dass in diesem Theile des Spectrums die Wellenlängen fast proportional den Scalentheilen wachsen, erlaubt, die wandelbaren Scalenabstände durch die festen Wellenlängen auszudrücken und würden dann die Differenzen der Wellenlängen analoger Linien bei $BaCl_2$, $BaBr_2$ und BaJ_2 sich wie deren Molekulargewichte verhalten.

Aehnliche Beziehungen hat Ciamician aufgefunden. So sind die Wellenlängen der Hauptlinien bei Zink: a 6362,5, b 4809,7, c 4721,4, d 4679,5; bei Cadmium: a 6438,2, b 5085,0, c 4799,0, d 4676,8.

Bildet man die Differenzen der Wellenlängen der sich entsprechenden Linien, so erhält man die Zahlen:

$\Delta a = 6438{,}2 - 6362{,}5 = 75{,}7$ annähernd $3.25 = 75$
$\Delta b = 5085{,}0 - 4809{,}7 = 275{,}3$ „ $7.25 = 275$
$\Delta c = 4799{,}0 - 4721{,}4 = 77{,}6$ „ $3.25 = 75$
$\Delta d = 4676{,}8 - 4679{,}5 = -1{,}7$

Die Differenzen der Wellenlängen homologer Linien würden ser Gruppe nahezu Vielfache von 25 sein.

Für die Elemente der Gruppe des Kupfers hat man:

Kupfer	(Mittel)	Silber	(Mittel)	Quecksilber	(Mittel)
5781,3 5700,4	5740,8			a_1 5789,5 a_2 5768,0	5778,7
5217,1 5152,6 5104,9	5156,2	b_1 5464,0 b_2 5208,7	5336,3	b 5460,0	

Bildet man auch hier die Differenzen, so erhält man:

$\triangle$ a = 5778,7 — 5740,8 = 37,9 annähernd 1.30 = 30
5460,0 — 5336,3 = 123,7 " 4.30 = 120
5336,3 — 5156,2 = 180,1 " 6.30 = 180
5460,0 — 5156,2 = 303,8 " 10.30 = 300

Man hätte somit auch hier eine ähnliche Beziehung, und die fferenzen der Wellenlängen homologer Linien würden Vielfache n 30 sein. Ciamician vermuthet, dass diese Beziehungen noch cht die richtigen wären, sondern dass das Gesetz, welches hier waltet, ein viel complicirteres ist.

§ **209. Berechnung der Atomgewichte aus Wellenlängen mologer Linien, resp. Berechnung der Wellenlängen aus omgewichten.** Am nächsten ist dem von Ciamician andeuteten Gesetze Lecoq de Boisbaudron gekommen. Er ist Resultaten gelangt, wie keiner vor ihm und hat überugend bewiesen, dass die Spectralanalyse die höchste Aufabe der analysischen Chemie, die Bestimmung der Atomewichte zu lösen vermag.

Nach Lecoq ist die „Variation" des Wachshums der Atomgewichte proportional der „Variation" des Wachsthums der Wellenlängen der omologen Linien oder Liniengruppen. Danach erechnet er das Atomgewicht, indem er die Stellung in dem eriodischen System von Mendelejeff berücksichtigt. So setzt er B. Germanium zwischen Silicium und Zinn, dann nimmt r als homologe Strahlen:

	bei Si	bei Gr	bei Sn
	λ 412,9,	468,0,	λ 563,0
	λ 389,0	422,6	λ 452,4
Mittel:	401,0	445,3	507,7

nd stellt folgende Uebersichtstabelle auf:

	Atomgewichte			Wellenlängen	
	Diff.	Variat.		Diff.	Variat.
Si 28	Sn — Si	x	Si 401,0	44,3	$\frac{40,51}{100}$
Gr ?	90		Gr 445,3	62,4	
Sn 118			Sn 507,7		
Al 275	42,4	2,8302	Al 395,2	14,9	$\frac{37,584}{100}$
Ga 69,9		[illegible]	Ga 410,1	20,5	
Jn 113,5			Jn 430,6		

Unter „Va[illegible] die Zahl verstanden, die man jeder Einheit [illegible] Differenz“ zufügen muss, um die Unterzahl ([illegible] erhalten. Man findet diese Variation nach de[illegible]r Zahlen Columne 2, z. B. giebt die Differenz [illegible] = 1,2 (d). Man setzt nun

$42,4 : 1 = 1,2 : x,$ [illegible] sich $x : 0,028302 = \frac{2,8302}{100}$

in Lecoq's Schreibweise.

Nun verhalten sich nach Lecoq's Gesetz die Variationen (V.)

$$\underbrace{\text{V. } \lambda \text{ AlGaJn}}_{37,584} : \underbrace{\text{V. Atomg. AlGaJn}}_{2,8302} = \underbrace{\text{V. } \lambda \text{ SiGrSn}}_{40,51} : \text{V. x}.$$

d. i. die Variation für Atomg. Si Gr Sn. Nun ergiebt sich x zu 3,051 pr. 100. Demnach ist das Wachsthum des Atomgewichts von Si zu Gr. $\frac{90}{2,03051} = 44,32$*)

Danach ergiebt sich		Diff.
Si	28,0	
		44,32
Gr	72,32	
		45,68
Sn	118	

*) Diese Rechnung wird sofort verständlich, wenn die Differenzen zwischen den Atomgewichten von Si und Gr mit d', die Differenzen zwischen den Atomgewichten von Gr und Sn mit d'' und die Differenz zwischen Si und Sn mit D bezeichnet. Dann ist

$$d' + d'' = D = 90.$$

Nennt man die bekannte Variation = V = 0,03051, so hat man

$$d' + d'v = d'';$$

setzt man diesen Werth in die erste Gleichung, so erhält man

$$2\,d' + d'v = 90,$$

$$\text{also: } d'(2 + v) = 90$$

$$d' = \frac{90}{2 + v} = \frac{90}{2,03051}$$

Somit ist 72,32 das Atomgewicht des Germaniums.

Da aber Si λ 389 etwas unsicher ist, so kann auch mit iner Linie bei jedem der Körper operirt werden, welche esser bestimmt ist, z. B.

Wellenlängen	Differenz	Variation
Si 412,89	55,15	$\frac{72,185}{100}$
Gr 468,04	94,96	
Sn 563,00		
Al 396,10	20,95	$\frac{61,814}{100.}$
Ga 417,05	33,90	
Jn 450,95		

Dann wird die Gleichung:

$$V. \lambda \underbrace{AgGaJn}_{61,814} : V. Atomg. \underbrace{AlGaJn\ V.}_{2,8302} = \underbrace{V. \lambda\ SiGrSn}_{72,185} : V. Atomg. x$$

Danach ergiebt sich x = 3,3055 pr. 100.

Das Wachsthum des Atomgewichts von Si zu Gr ist mnach $\frac{90}{2,033055} = 44,2684$ oder nahe 44,27.

Daraus ergiebt sich Si 28 + 44,27 = Gr 72,27 als omgewicht des Germaniums.

Die Classification im periodischen System erfordert für Gr = 72,28. Winkler erhielt durch Waage 72,75. Lecoq bezweifelt eses und meint, dass event. die Atomgewichte von Si und n noch fehlerhaft sind. Das Atomgewicht des Galliums rgab sich in ähnlicher Weise früher aus der chemischen lassifiaction zu 69,82; aus dem Calcul der Wellenlängen zu 9,86; mit der Waage zu 69,69. Lecoq bestimmte dieses Atomewicht des Galliums aus den Wellenlängen und den Atomewichten von Al Ga Jn einerseits, K Rb Cs andererseits, in er oben beschriebenen Weise. (Compt. rend. 86, p. 943.)

Die Abweichungen erklären sich daraus, dass einerseits tomgewichte, anderseits die Wellenlängen noch nicht mit der thigen Schärfe bestimmt sind. Aber zweifellos kann man ıs den gut bestimmten Wellenlängen von 6 Körpern, wenn e Wellenlängen analoger Linien und die Atomgewichte von Körpern gut bestimmt sind, das Atomgewicht des 6. Körpers

berechnen und das ist eine beachtenswerthe Errungenschaft der Spectralanalyse.

§ **210. Die Wellenlänge der ultrarothen Caesiumdoppellinie.** Falls die Annahme zulässig ist, dass die Variationen der Wellenlängen auf der rothen Seite denen auf der violetten Seite entsprechen, so würde man die Lage der noch unbekannten hythetischen rothen Caesiumlinie ausrechnen können (s. p. 175).

Lecoq hat (s. o.) K, Rb, Cs und Al, Gal, In. in Parallele gestellt.

Es ergeben sich, wenn V. die Variationen der Atomgewichte, $\triangle$ die der Wellenlängen bezeichnen:

Atomgewichte		d	v	Wellenlängen $\triangle$
K	39,1	45,4	$\frac{4,625}{100}$	x
Rb	35,5	47,5		
Cs	133			

		v'	$\triangle'$
Al. Gal. In	(s. o.)	$\frac{2,8302}{100}$	37,58

Also $v' : v = 2,8302 : 4,625 = \triangle' : x = 37,58 : x$.

Rechnet man x aus, so ergiebt sich

$$x = \frac{61,41}{100}$$

Nun hat man folgende bekannte Wellenlängen:

		λ	d
K	(Mitte zwischen den beiden rothen)	768,0	
			19,5
Rb	"	787,5	
Cs	"	(u) unbekannt	u—787,5

Daraus würde sich ergeben, wenn die Variation für das Wachsthum $\triangle$ der Wellenlängen für die Einheit $\frac{61,41}{100}$ ist,

und man mit d' die Differenz λ (Rb—K)
und mit d'' die Differenz λ (Cs—Rb) = u—787,5

bezeichnet:

$$d' + d'\triangle = d'' = u-787,5$$
$$d'(1 + \triangle) = u-787,5$$
$$19,5 \times 1,6141 = u-787,5$$
$$787,5 + 31,47 = u$$
$$818,97 = u$$

Dieses würde also demnach die Wellenlänge der Mitte zwischen den beiden noch unbekannten rothen Cs-Linien sein, falls die Unterstellung am Anfang richtig ist. In dieser Gegend des Ultraroth giebt nun Abney (s. u. Phosphorescenzspectra § 214) Sonnenlinien an, die vielleicht mit Cs übereinstimmen dürften.

§ 211. **Ueber die harmonischen Beziehungen in den Wellenlängen der Spectrallinien.** Bekanntlich kann sich eine schwingende Seite oder Luftsäule theilen und giebt dann Obertöne von höherer Schwingungszahl und kürzerer Wellenlänge.

So giebt die C-Seite durch Theilung auf $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$, $^1/_5$, $^1/_6$, $^1/_7$, $^1/_8$ die Obertöne c, g, $\bar{c}$, $\bar{e}$, $\bar{g}$, $\bar{h}$, $\bar{\bar{c}}$ u. s. w. Die Wellenlängen dieser Töne verhalten sich wie die angegebenen Brüche.

Aehnlich hat man nun die Spectrallinien als Obertöne eines noch unbekannten Grundtons angesehen, die dann freilich eine sehr hohe Ordnungszahl im Nenner erhalten.

Wir geben folgende Beispiele:

Lecoq de Boisbaudran erklärte, dass beim Stickstoff die Streifen des blauen und violetten Spectrums in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie die des rothen und gelben Spectrums, und dass die Wellenlänge eines blauen oder violetten Streifens gerade dreiviertel des entsprechenden rothen oder gelben Streifens beträgt. Bei Plücker's und Huggins' Messungen erkennt man keinen solchen Zusammenhang.

G. J. Stoney*) zeigte, dass die drei Linien des Wasserstoffs h, F, C gleichsam als „Obertöne“ einer Welle angesehen werden können, deren Länge 0,013127714 mm beträgt. Nachfolgende Tabelle zeigt den Zusammenhang:

Beobachtet	Ordnungszahl des Obertones	Berechnet	Differenz
h = 4102·37	32	4102·41	+ 0·04
F = 4862·11	27	4862·12	— 0·01
C = 6563·93	20	6563·86	— 0·07

Leider aber fehlt hier die Hauptlinie $H\gamma$ bei G. Diese ordnet sich nicht ein. Ebenso wenig die neuen Wasserstofflinien des Verfassers.

Dagegen ist es Balmer gelungen, für alle Wasserstofflinien eine einfache harmonische Beziehung zu begründen.**) Er gelangt zu einer Formel, welche als Ausdruck eines Gesetzes gelten kann, durch welches die Wellenlängen der H-Linien mit einer überraschenden Genauigkeit dargestellt werden. Der gemeinschaftliche Factor für diese Formel ist, wie er sich aus den Angström'schen Bestimmungen ableitet:

$$\left(h = 3645{,}6\ \frac{mm}{10^7}\right).$$

Er nennt diese Zahl die Grundzahl des Wasserstoffs.

*) Phil. Mag. April 1871.
**) Wiedemann, Annal. XXV, 1885 p. 80.

Die Wellenlängen der vier ersten Wasserstofflinien ergeben sich nun dadurch, dass die Grundzahl h = 3645,6 der Reihe nach mit den Coëfficienten $^9/_5$, $^4/_3$, $^{25}/_{21}$ und $^9/_8$ multiplicirt wird. Scheinbar bilden diese vier Coëfficienten keine gesetzmässige Reihe; sobald man aber den zweiten und den vierten im Zähler und Nenner mit vier multiplicirt, stellt sich die Gesetzmässigkeit her, und die Coëfficienten erhalten zum Zähler die Zahlen 3^2, 4^2, 5^2, 6^2 und zum Nenner eine je um vier kleinere Zahl.

B. sagt, dass die vier eben genannten Coëfficienten zwei Reihen angehören, so dass die zweite Reihe die Glieder der ersten Reihe noch einmal aufnimmt; und so kommt er dazu, die Formel für die Coëfficienten allgemeiner so darzustellen: $\frac{m^2}{m^2-n^2}$, wobei m und n stets ganze Zahlen sind.

Für n = 1 und m = 2, 3, 4, 5 etc. erhält man die Reihe $^4/_3$, $^9/_8$, $^{16}/_{15}$, $^{25}/_{24}$ etc., für n = 2 die Reihe $^9/_5$, $^{16}/_{12}$, $^{25}/_{21}$, $^{36}/_{32}$, $^{49}/_{45}$, $^{64}/_{60}$, $^{81}/_{77}$, $^{100}/_{96}$ etc. In dieser zweiten Reihe ist je das zweite Glied schon in der ersten Reihe, aber hier in gekürzter Form vorhanden.

Führt man mit diesen Coëfficienten und der Grundzahl 3645,6 die Berechnung der Wellenlängen aus, so erhält man folgende Zahlen in 10^{-7} mm für dieselben.

Es wird nach der Formel:

		Angström hat	Differenz
$H\alpha$ (C-Linie)	= $^9/_5$ h = 6562,08	6562,10	+0,02
$H\beta$ (F-Linie)	= $^4/_3$ h = 4860,8	4860,74	−0,06
$H\gamma$ (vor G)	= $^{25}/_{21}$ h = 4340	4340,1	+0,1
$H\delta$ (h-Linie)	= $^9/_8$ h = 4101,3	4101,2	−0,1

Die Abweichung der Formel von der Angström'schen Beobachtung beträgt also im ungünstigsten Falle noch nicht $^1/_{40000}$ der Wellenlänge, eine Abweichung, welche ganz wohl noch innerhalb der Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler liegen dürfte.

Nach der Formel erhält man für eine fünfte Wasserstofflinie $^{49}/_{45}$. 3645,6 = 3969,65 . 10^{-7} mm. Diese stimmt nahezu mit der früher veröffentlichten fünften Hauptlinie $H\varepsilon$ des Verfassers, welche nahe H' liegt. Verfasser erhielt ausserdem $H\zeta$ 3887, $H\eta$ 3834, $H\vartheta$ 3795, $H\iota$ 3769.

Später wurden einerseits von Müller und Kempf*) für das Sonnenspectrum und andererseits von A. Cornu**) für den ultravioletten Theil des Wasserstoffspectrums die Wellenlängen mit grösseren Apparaten genauer gemessen; die dabei gefundenen Zahlen stimmen, wie die folgende Tabelle zeigt, in höchst auffallender Weise mit der Balmer'schen Formel. Die von Cornu für $H\gamma$ bis $H\nu$ beobachteten Zahlen sind proportional um so viel

*) Public. Astrophys. Observat. Potsdam V.

**) Journal de physique (2) V, p. 341.

rmindert; dass die Wellenlänge für H_δ oder h mit der Ang-röm'schen Zahl 4101,2 zusammenfällt; für H_α und H_β sind e Angström'schen Zahlen beigesetzt. Die kleine Verschiedenheit r beiderseitig angewandten Maassstäbe bedingt den Unterschied den Constanten der Formel.

Einheit = 0,000 000 1 mm.

Cornu. $\lambda = 3645{,}42 \cdot \frac{m^2}{m^2 - 4}$

Müller und **Kempf.** $\lambda = 3646{,}205 \cdot \frac{m^2}{m^2 - 4}$

Linie	m	Cornu Berechnet	Cornu Beobachtet	Cornu Differenz	Müller und Kempf Berechnet	Müller und Kempf Beobachtet	Müller und Kempf Differenz
H_α	3	6561,8	6562,1	+ 0,3	6563,17	6563,14	— 0,03
H_β	4	4860,6	4860,7	+ 0,1	4861,61	4861,64	+ 0,03
H_γ	5	4339,8	4339,5	— 0,3	4340,72	4340,71	— 0,01
H_δ	6	4101,1	4101,2	+ 0,1	4101,98	4101,98	0,00
H_ε	7	3969,5	3969,2	— 0,3	3970,31	(3968,79 für den dunkelsten Theil von H_1)	
H_ζ	8	3888,4	3888,1	— 0,3			
H_η	9	3834,8	3834,9	+ 0,1			
H_ϑ	10	3797,3	3797,3	0,0			
H_ι	11	3770,0	3769,9	— 0,1	H_ε liegt vor dem dunkelsten Theil von H_1.		
$H_\varkappa$	12	3749,6	3750,2	+ 0,6			
H_λ	13	3733,8	3734,1	+ 0,3			
H_μ	14	3721,4	3721,1	— 0,3			
H_ν	15	3711,4	3711,2	— 0,2			

Mit dem aus sehr zahlreichen Linien bestehenden „Zweiten Wasserstoffspectrum“, welches Hr. Hasselberg in den Mémoires de l'Academie des sciences de St. Pétersbourg“ Jahrg. 1882 veröffentlichte (s. o. § 200), steht die Formel in keinem irgendwie nachweisbaren Zusammenhang.

Stoney und Reynolds haben ferner gezeigt*), dass 31 unter 106 Linien des Spectrums des Chromoxydchlorids (s. p. 256) als „Obertöne“ angesehen werden können; die Ordnungszahl ist nothwendiger Weise sehr hoch und variirt zwischen den Zahlen 628 und 733. Im grünlich-gelben Theile des Spectrums sind die Linien nach einem regelmässigen Muster vertheilt; die periodische Bewegung, die ein solches Muster in ihren höheren Obertönen hervorbringen würde, ist dieselbe, in der ein Punkt der Violinsaite schwingt, der ungefähr $^2/_3$ der Saitenlänge vom Ende entfernt ist.

Im ultravioletten Spectrum des Magnesiums hat Mascart**) zwei Liniengruppen beobachtet, eine jede aus drei Linien bestehend, die mit der wohlbekannten Gruppe b eine auffallende Aehnlichkeit

*) Philosophical Magazine, July 1871.

**) Comptes rendus 1869 p. 337.

besitzen. Soret*) hat gezeigt, dass diese drei Gruppen von einer einzigen Gruppe abgeleitet werden können, wie dies in der folgenden Tabelle gezeigt ist. Die Grundwelle der brechbarsten Linie hat eine Länge von 0,0103634 mm.

Beobachtet	Ordnungszahl des Obertones	Berechnet	Differenz	Wellenlänge, gemessen von
5183	20	5181·7	— 1·3	Angström
3837·8	27	3838·3	+ 0·5	Cornu
3335	31	3343	+ 8	Mascart

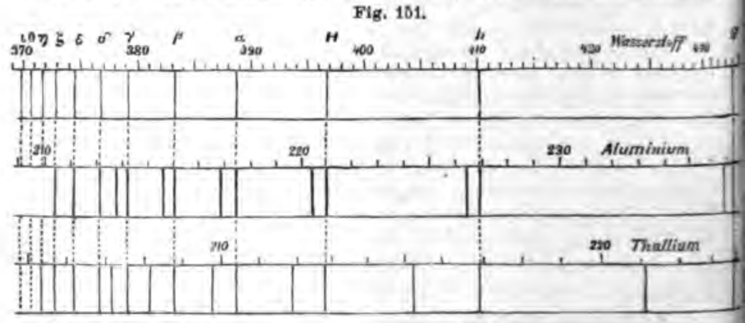
Aehnliche Verhältnisse kommen im Spectrum von Cadmium vor, wie von Soret gezeigt wurde. So steht z. B. die erste Linie $\lambda = 0,0006437$ zur achtzehnten ($\lambda = 0,00025742$) genau im Verhältniss von 5 : 2. Die zweite, sechste, achte und zehnte Linie können als zusammengehörige Obertöne betrachtet werden, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

Beobachtet	Ordnungszahl des Obertones	Berechnet	Differenz	Wellenlänge, gemessen von
5376·4	20	5377·1	— 0·7	Mascart
4676·5	23	4675·1	— 1·4	
3985·6	27	3982·5	— 3·1	
3464·5	31	3468·6	+ 4·1	

Die sechste und zehnte Linie steht ebenfalls im Verhältniss von 20 : 27 zu einander. (A. Schuster: Anhang zu Roscoe Spectralanalyse.)

Cornu (Compt. rend. 100 p. 1181) vergleicht die sich selbst umkehrenden Linien von Wasserstoff, Aluminium und Thallium,

Fig. 151.



*) Phil. Mag., Dec. 1871. Bibliothèque Universelle Archive des Sciences Phys. et. Nas., Sept. 1871.

die er als besonders charakteristisch betrachtet und die nach dem brechbareren Ende immer näher aneinander rücken und an Intensität abnehmen, wie Fig. 151 zeigt. Die erste Zeichnung giebt die dunklen H-Linien der weissen Sterne nach Huggins. Die zweite giebt eine Doppelreihe von umgekehrten Linien im Ultraviolett beim Aluminium. Der Massstab ist so gewählt, dass die homologen Linien der ersten Reihe mit G' ($H\gamma$) und $H\delta$ coincidiren (man könnte auch die der zweiten coincidiren lassen). Die dritte Reihe giebt ein in analoger Weise reducirtes Thalliumspectrum. Danach sind die Wellenlängendifferenzen der Hauptlinien bei allen drei Körpern dieselben.

§ 211. **Abhängigkeit des Spectrums der Verbindungen von demjenigen der Bestandtheile.** Prof. A. Grünwald hat neuerdings in den astron. Nachrichten Band 117 Folgendes publicirt:

„Es sei a ein primäres chemisches Element, welches in einer gasförmigen Substanz A mit anderen Elementen chemisch verbunden ist, und in einer Volumeneinheit von A das Volumen [a] einnimmt. Der Körper A verbinde sich chemisch mit einem andern gasförmigen Körper B zu einem dritten C. Bei dieser Verbindung gehe das Element a in einen anderen chemischen Zustand a' über, indem es zur Ermöglichung der neuen Verbindung eine gewisse Wärmemenge abgiebt (in Ausnahmefällen eine solche aufnimmt) und sich in Folge dessen chemisch condensirt (eventuell dilatirt). Das Volumen, welches von ihm in dem Körper C nach Herstellung des neuen chemischen beweglichen Gleichgewichtes erfüllt wird, sei: [a'], wobei der Quotient [a'] : [a] nach einem bekannten chemischen Grundgesetze eine meist sehr einfache rationale Zahl ist. Dies vorausgesetzt, verhalten sich die Wellenlängen λ sämmtlicher Strahlen, welche dem Elemente a in dem Linienspectrum der freien Substanz A angehören, also von demselben ausgesendet werden, zu den Wellenlängen λ' der entsprechenden Strahlen, welche dasselbe Element in dem neuen chemischen Zustande a', in welchem es sich in der nunmehr gebundenen Substanz A innerhalb der neugebildeten Verbindung C befindet, emittirt, wie die entsprechenden Volumnia [a] und [a']."

Dieser Satz gilt nur, wenn die in Rede stehenden Substanzen Gase sind. Die wesentlichsten der merkwürdigen Beziehungen zwischen den Linienspectren des H, O und des H_2O-Dampfes sind:

1) „Sämmtliche Wellenlängen des zweiten oder sogenannten zusammengesetzten Linienspectrums des Wasserstoffs, welche in so mustergiltiger Weise von Dr. B. Hasselberg in Pulkowa festgestellt wurden (s. o. § 200) und welche einem zusammengesetzteren Baue des H-Moleküls: H' ihre Entstehung verdanken, lassen sich (nach Ausscheidung der dem elementaren Linienspectrum etc. angehörenden Strahlen) durch Multiplication mit dem Factor $^1/_2$ in entsprechende Wellenlängen des Wasserspectrums verwandeln."

Dieser Satz, welcher zunächst empirisch (für eine grosse Anzahl von Strahlen) durch Vergleichung des zweiten Wasserstoffspectrums mit dem zur Zeit bekannten Wasserspectrum gefunden

und dann theoretisch mittelst des Theorems (I) als allgemein gültig erkannt worden war, ist nach (I) eine einfache Folge des Umstandes, dass das modificirte Wasserstoffmolekel H' im H_2O-Dampfe genau die Hälfte seines Volumens im freien Zustande einnimmt. (Folgen die Werthe von ca. 60 berechneten Wasserlinien und die zugehörigen von Liveiing wirklich beobachteten, die allerdings mit den ersten stimmen.

Von den weiteren Folgerungen des Autors, die noch der Discussion bedürfen, führen wir nachstehende an.

2) „Die Wellenlängen des elementaren Linienspectrums des Wasserstoffs (s. o. § 200) lassen sich in zwei Gruppen (a) und (b) derart theilen, dass die Wellenlängen der einen Gruppe: (a) mit dem Factor: 0,6336 (sehr nahe $= {}^{19}/_{30}$) multiplicirt, die der anderen (b) dagegen mit ${}^{4}/_{5}$ multiplicirt in entsprechende Wellenlängen des H_2O-Spectrums übergehen."

„Daraus folgt mit Hülfe des Satzes (I), dass der Wasserstoff aus zwei primären Elementen a und b besteht, von welchem das eine a die Gruppe (a) unter dem Einflusse von b, das zweite b die Gruppe (b) unter dem Einflusse von a erzeugt." Sind nun [a] und [b] beziehlich der Volume, welche die Stoffe a und b in einer Volumeneinheit des Wasserstoffs erfüllen, so ist:

$$[a] + [b] = 1 \text{ und nach (I) weiter: } {}^{19}/_{30} \cdot [a] + {}^{4}/_{5}\,[b] = {}^{2}/_{3},$$
$$\text{d. h. } [a] : [b] = 4 : 1,\ [a] = {}^{4}/_{5},\ [b] = {}^{1}/_{5}.$$

Der Wasserstoff ist hiernach eine Verbindung von einem Volumen der primären Substanz b mit vier Volumen der andern primären Substanz a : H = ba_4; er ist also eine dem Ammonium NH_4 analoge Verbindung, deren Volumen sich bei ihrer Dissociation in hinreichend hoher Temperatur im Verhältnisse von 2 : 3 ausdehnen wird. Der Stoff a ist der leichteste aller gasförmigen Stoffe, viel leichter als Hydrogen, und der Stoff b ist, wenn man a als ein einwerthiges Element auffasst, ein dem Nitrogen ähnliches fünfwerthiges ebenfalls gasförmiges Element.

Ferner sagt der Autor: „Ob zwar der Fundamentalsatz (I) ursprünglich nur für Verbindungen primärer Elemente abgeleitet wurde, gilt derselbe, was sehr wichtig ist, mit grosser Annäherung auch für Verbindung von zusammengesetzten Radicalen, sofern sich diese wirklich wie „Atome" verhalten. Ein Beweis dafür, zugleich eine sehr interessante und schwerwiegende Bestätigung meiner Theorie ist die Thatsache, dass sich die Wellenlängen fast aller Hydrogen- und Oxygenstrahlen, wenn sie mit ${}^{2}/_{3}$ (dem mittleren Condensationsfactor des H und O bei deren Verbindung zu H_2O) multiplicirt werden, in Wellenlängen entsprechender H_2O-Strahlen verwandeln, wenigstens so weit, als das H_2O-Spectrum bekannt ist, und zur Vergleichung herangezogen werden kann."

Hinsichtlich der neueren Ausführungen des Autors über die Beziehungen zwischen Magnesium, Kohlenstoff [die er beide als zusammengesetzt erachtet] und Wasserstoff und Sauerstoff resp. Wasser, die in ihren Wellenlängen ähnliche ziemlich einfache Beziehungen verrathen, wie Wasserstoff und Wasser, verweisen wir die Leser auf den XCVI. Band der Wiener Akad. d. W. II. Abth. Dec.-Heft 1887.

Abschnitt X.

Phosphorescenz- und Fluorescenzspectra.

§ 212. **Phosphorescenz und Fluorescenz.** Es ist bekannt, dass gewisse Körper im Stande sind, bei niederer Temperatur Lichtstrahlen auszusenden, d. h. selbst zu leuchten, wenn sie kurze Zeit von einer kräftigen Lichtquelle beleuchtet oder aber erwärmt worden sind. Diese Leuchtfähigkeit, welche sie dadurch erlangen, ist entweder eine länger dauernde, dann nennt man sie Phosphorescenz, oder sie hört mit der Bestrahlung auf, dann nennt man sie Fluorescenz. Dass im letzteren Fall eine durch die Bestrahlung entstandene eigenthümliche Leuchtfähigkeit vorliegt und nicht blos eine Reflexion des Lichts, geht daraus hervor, dass das von dem bestrahlten Körper ausgehende Licht andrer Natur ist, als das auffallende. So leuchtet z. B. Uranglas im auffallenden blauen und violetten Licht eigenthümlich grün, Aeskulienlösung blau, unreines Petroleum blau, Curcumatinctur grün. Diese Erscheinungen stehen zu den Absorptionserscheinungen in intimer Beziehung und geben nicht selten interessante optische Kennzeichen ab.

Gewöhnlich sind es die stark brechbaren Strahlen, welche Fluorescenz und Phosphorescenz erregen, und sind die Lichtstrahlen, welche den fluorescirenden und phosphorescirenden Körper aussendet, nach Stokes stets von niederer Brechbarkeit als die erregenden Strahlen.*)

Aber auch Strahlen niederer Brechbarkeit können fluorescirend

---

*) Lommel hat jedoch gefunden, dass unter Umständen Strahlen niederer Brechbarkeit Fluorescenzlicht höherer Brechbarkeit erzeugen können. Dieses geschieht z. B. bei Naphtalinroth, Chlorophyll und Eosin. Die meisten andern Körper gehorchen dagegen dem Stokes'schen Gesetz. Es giebt aber auch Körper, welche in den Spectralregionen niederer Brechbarkeit sich dem Naphtalinroth ähnlich erweisen, in den Regionen höherer Brechbarkeit aber dem Stokes'schen Gesetz folgen. Dahin gehören. Chamaeleinroth, Chamaeleinblau und Chamaeleingrün (Poggend. 159, 514).

wirken. Dieses geschieht namentlich bei einer der am schönsten fluorescirenden Flüssigkeiten, d. i. Naphtalinroth. Dasselbe leuchtet in verdünnter Lösung intensiv rothgelb, solches geschieht schon im Lampenlicht, am schönsten aber im Tageslicht. Untersucht man das von den fluorescirenden und phosphorescirenden Körpern ausgestrahlte Licht spectroskopisch, so findet man in vielen Fällen ein discontinuirliches Spectrum mit hellen leuchtenden Banden. Wenn man ein objectives Magnesium-, elektrisches oder Sonnenlichtspectrum herstellt und einen fluorescirenden Körper hineinhält, so bemerkt man sogleich, welche Strahlen des Spectrums es sind, die Fluorescenz erregen, und zu gleicher Zeit zeigt sich, dass diese erregenden Strahlen von dem fluorescirenden Körper verschluckt werden, denn in dem durch den Körper hindurchgegangenen Licht sind sie nicht mehr enthalten. Nur diejenigen Strahlen wirken fluorescirend, welche der betreffende Körper absorbirt.

Man darf jedoch daraus keineswegs folgern, dass alle absorbirten Strahlen wirklich Fluorescenz erregen. Kobaltglas absorbirt z. B. kräftig gewisse Parthieen des Orange und Grüngelb, ohne dass eine sonderliche Fluorescenz dadurch hervorgerufen wird. Auch findet die Fluorescenz bei ein und demselben Körper nicht immer statt. Das Naphtalinroth fluorescirt in höchst concentrirter Lösung nicht, ebenso wenig, wenn man eine damit schwach gefärbte Collodiumlösung eintrocknen lässt. Die meisten Platincyanüre, z. B. Kalium-, Calcium-, Barium-, Magnesiumplatincyanür fluoresciren sehr schön im festen Zustande, aber nicht in wässriger Lösung. Salpetersaures Uran fluorescirt besser als seine Lösung in Wasser, die ätherische Lösung fluorescirt gar nicht.

Zur Hervorrufung der Fluorescenz ist Magnesiumlicht und elektrisches Licht wegen seines Reichthums an ultravioletten Strahlen zu empfehlen. Körper, die in Strahlen niedrigerer Brechbarkeit Fluorescenz zeigen, sind Naphtalinroth, Eosin und Chlorophyll.

Wirft man auf diese Farbstoffe in alkoholischer Lösung ein objectives Spectrum, so leuchtet Naphtalinroth kräftig rothgelb nicht blos im blauen Licht, sondern besonders stark im gelben, gerade da, wo die verdünnte Flüssigkeit vor das Spectroskop gesetzt einen kräftigen Absorptionsstreifen zeigt.

Chlorophyll fluorescirt in einem objectiven Spectrum roth, nicht blos im Ultraviolett und Violett, sondern bis ins Roth hinein, ja die Fluorescenz ist im Roth, dort, wo man in der Lösung, wenn man sie vor den Spalt des Spectroskops setzt, einen starken Absorptionsstreifen sieht, besonders lebhaft.

Stellt man die Experimente im dunklen Zimmer an, wo nur das Spectrum eingelassen wird, so findet man, dass zahlreiche Körper die Eigenschaft zu fluoresciren besitzen, so z. B. alkoholische Lakmuslösung, alkoholischer Theeextrakt, Guajactinctur, Petroleum, selbst wenn auch schwach, Papier und Baumwolle.

Mit Fluorescenz steht die Phosphorescenz im innigen Zu-

sammenhange. Es giebt Körper, die beide Erscheinungen zeigen, z. B. Uransalze im festen Zustande, gewisse Flussspathsorten. Die Unterscheidung beider Erscheinungen wird dann schwer.

§ 213. **Spectra des Fluorescenz- und Phosphorescenzlichts.** Untersucht man das von den fluorescirenden und phosphorescirenden Körpern ausgestrahlte Fluorescenz- und Phosphorescenzlicht spectroskopisch, so erhält man das Fluorescenz- oder Phosphorescenzspectrum, welches unter Umständen sehr mannigfach, jedenfalls abweichend von dem erregenden Licht erscheint.

So enthält das Fluorescenzspectrum des Chinins nach Stokes alle Strahlen von Roth bis F im Blau; es giebt ein continuirliches Spectrum mit Maximum der Helligkeit im Blau. Andere fluorescirende Körper geben ein Streifenspectrum, so z. B. Uranglas.*) Dieses liefert zwei Streifen im Roth, einen im Orange, einen im Gelbgrün und einen im Grün.

Phosphorescenz zeigen besonders die Schwefelverbindungen des Calciums, Strontiums und Baryums; Diamant, Kalkspath, Flussspath, Spinell. Bequerel hat einen Apparat, das Phosphoroskop construirt, in welchem die Körper auf einem Rade befestigt werden, das hinter einem durchbrochenen Schirme rotirt, auf den Sonnenlicht oder Magnesiumlicht geworfen wird, sobald sie bei der Rotation an den Oeffnungen vorbeipassiren, werden sie insolirt. Ein zweiter Schirm mit Oeffnungen, die mit den Oeffnungen des ersten Schirmes nicht correspondiren, trennt sie vom Beschauer. Dadurch werden alle Lichtstrahlen der Lichtquelle vom Auge des letzteren ferngehalten; dagegen zeigt sich die Phosphorescenz der insolirten Körper, wenn diese bei der Rotation die dem Beschauer zugekehrte Oeffnung passiren. So kann man selbst Phosphorescenzen von kürzester Dauer sichtbar machen.**) Die Beobachtung der Phosphorescenzspectra macht oft wegen ihrer grossen Lichtschwäche Schwierigkeiten.

Flussspath zeigt solche nur, wenn zwischen Bestrahlung und Beobachtung nicht mehr als $^1/_{1000}$ Secunde verstreicht. Bequerel beschreibt folgende Phosphorescenzspectra:

Urannitrat giebt helle Streifen auf C, C_{50} D (sehr hell), D (schwach), D $^1/_3$ E, E, E $^1/_2$ F, F, F $^1/_4$ G.
Uranoxydulverbindungen phosphoresciren nicht (Compt. rend. 75, 296).

Grüner Flussspath giebt helle Streifen auf C, C $^2/_3$ D (sehr hell), D $^1/_6$ E, D $^1/_2$ E, D $^3/_5$ E.

Diamant giebt einen hellen Schein zwischen B und C, nach D hin allmählich abnehmend, einen hellen Schein mit ver-

---

*) Siehe Pisko, Fluorescenz des Lichts. Wien, Gerold, p. 72; ferner Hagenbach, Poggend. Ann. 146, 65, 232, 375, 508; ferner Lommel, Poggend. 159, 514.

**) Siehe Wüllner, Physik B. II.

waschenen Rändern zwischen D und b, einen ähnlichen zwischen F und G.

Aragonit giebt ein ähnliches Phosphorescenzspectrum, nur ist der helle Schein zwischen C und D gelegen, der zwischen D und F breiter als bei Diamant.*)

Das Phosphorescenzlicht des Schwefelcalciums, welches jetzt Handelsartikel ist und zur Präparation der phosphorescirenden Objecte (Streichholzbüchsen etc.) dient, enthält eine helle Bande im Indigo etwas weniger brechbar als G.

Die Phosphorescenz wird hauptsächlich von den stark brechbaren Strahlen erregt. Die schwach brechbaren scheinen sie unter gewissen Umständen zu zerstören (Bequerel), wie man beobachtet, wenn man einen mit Schwefelstrontium überzogenen Papierbogen im Tageslicht phosphorescirend macht und in ein objectives Spectrum hält. Es hört dann die von den Strahlen A bis F beleuchtete Strecke alsbald zu phosphoresciren auf.

§ 214. **Spectrum des Ultraroth.** Bequerel hat in dieser Weise die Linien im Ultraroth kennbar gemacht, indem die Phosphorescenz da nicht verschwindet, wo sich dunkle Linien befinden. Bequerel bediente sich zweier Spectren, bei denen der violette Theil des einen über den rothen des andern fiel. Er hielt einen phosphorescirenden Körper in die über einander greifenden Theile und beobachtete, dass die hellen Theile des Roth und Ultraroth die Phosphorescenz störten, welche Violett allein hervorgerufen haben würde, und dass helle Banden blieben, dort wo dunkle Linien im Roth und Ultraroth sich finden.

Als phosphorescirende Substanz bewährte sich für diese Versuche am besten Zinkblende. Bequerel fand, dass das Ultraroth weiter über A hinausgeht, als A von D abliegt.

Folgende ultrarothen Linien hat B. verzeichnet:

1) 2 Banden so stark wie A, genannt A_1 und A_2.

2) Eine Gruppe von 4 Banden, genannt A', A'_1, A'_2, A'_3, die ersten drei nahe gleich weit von einander entfernt, die vierte etwas weiter davon abstehend.

3) Eine breite Bande A''' nahe der Grenze des Beobachtbaren, etwa ebenso weit von A als A von D, anscheinend identisch mit der 1847 von Foucoult und Fizeau beobachteten Bande.

Jensets A''' scheinen noch ein oder zwei Banden vorhanden zu sein. Ein sehr activer Theil des Spectrums liegt zwischen A'_1 und A'''. B. giebt folgende Brechungsindices n und Wellenlängen λ an:

		n	λ
A'''	äusserster Rand	— —	1310
„	mittleres Feld	— —	1265?
„	innerer Rand	1,5877	1220
A'		1,5992	840
A		1,6051	767,5
B		1,6114	687,3

(Compt. rend. 88, 249—255).

*) Siehe Bequerel, La Lumière vol I p. 207.

Abney hat das Ultraroth der Sonne durch besonders prä-
rirtes rothempfindliches Bromsilber photographirt und die Strahlen
s zur Wellenlänge 2700 erhalten. Er giebt einen Atlas mit
0 Linien (Phil. Trans. 1880 S. 653). Hervorzuheben sind:

ψ', ψ'' zwei Banden, Mitte bei λ 2700
φ', φ'' „ „ „ „ 1200 und 1240
τ Gruppe von Linien zwischen 975 und 983
ζ zahlreiche „ „ 950 und 965
υ zwei starke Linien bei 943
π Linie λ 900
χ zwei starke Linien λ 854 und 866
Z vier Linien Mitte 820
A Anfang des sichtbaren Spectrums 760.

Wir kommen bei Besprechung der Absorptionsspectra in Ab-
hnitt XI noch auf verschiedene Fluorescenzerscheinungen zurück.

§ 215. Phosphorescenz in strahlender Materie. Es ist
kannt*), dass beim leuchtenden Uebergang der Elektricität in
n luftverdünnten Räumen der Geissler'schen Röhren die
gative Elektrode von einem dunklen Raum umgeben ist. Crookes
igt nun, dass bei steter Fortsetzung der Verdünnung des ein-
schlossenen Gases dieser dunkle Raum sich immer mehr erweitert,
s er endlich bei einem sehr hohen Grade der Verdünnung so
oss wird, dass er die ganze Röhre ausfüllt. In diesem Falle
igt sich nun an einer der negativen Elektrode genau gegenüber-
genden Stelle auf der gläsernen Röhrenwand ein scharf be-
enzter leuchtender Fleck von gelblich-grüner Farbe. Crookes
bt hervor, dass dieses grüne Licht nicht mit dem bekannten
osphorescenzlicht in Geissler'schen Röhren bei grösserer
chtigkeit des eingeschlossenen Gases zu verwechseln sei. Jenes
en erwähnte Licht tritt vielmehr erst dann auf, wenn die Ver-
innung des Gases so gross ist, dass das Vacuum nicht mehr
tend ist und sich selbst für den stärksten Inductionsapparat wie
n Isolator verhält. Dieses Licht ist allen deutschen Physikern,
lche im Besitze einer sogenannten Geissler'schen Vacuum-
öhre sind, seit langen Jahren bekannt.

Crookes zeigt nun durch eine Reihe höchst sinnreicher und
ganter Versuche, dass jenes oben erwähnte gelblich-grüne Phos-
orescenzlicht durch den Anprall elektrisch geladener Molecüle
gen die Glaswand der Röhre entsteht, welche geradlinig von
r Oberfläche der negativen Elektrode mit grosser Geschwindig-
it fortgeschleudert werden. Aehnlich wie Schrotkugeln, welche
s einer Flinte gegen eine feste Wand geschossen werden, bei
rem Anprall die lebendige Kraft ihrer fortschreitenden Bewegung
Wärme, d. h. in Schwingungen der Molecüle an der Berührungs-
che mit der sie auffangenden Wandfläche verwandeln, ähnlich

*) Wir folgen hier Zöllner's Darstellung (s. Z. Scalenphoto-
ter. Leipzig 1879).

findet bei den oben erwähnten Versuchen eine Verwandlung der translatorischen lebendigen Kraft von geradlinig bewegten elektrischen Molecülen in die vibrirende lebendige Kraft von Licht und Wärmeschwingungen statt. Die vom negativen Pole ausgesandten, elektrisch geladenen Molecüle haben folgende Eigenschaften:

1) Dieselben bewegen sich geradlinig von der negativen Elektrode durch die Röhre, bis sie durch die Röhrenwand oder einen andern, in ihrer Bewegungsrichtung befindlichen Körper, in ihrer Bewegung gehemmt werden.

2) Die Richtung der von den elektrischen Molecülen beschriebenen Bahnen steht senkrecht zu den Flächenelementen, von welchen die Molecüle ausgesandt werden. Bildet daher die negative Elektrode eine Hohlschale, so kreuzen sich die von ihr in der Richtung der Radien ausgesandten elektrischen Theilchen im Mittelpunkte der Hohlschale und bilden dort einen Focus.

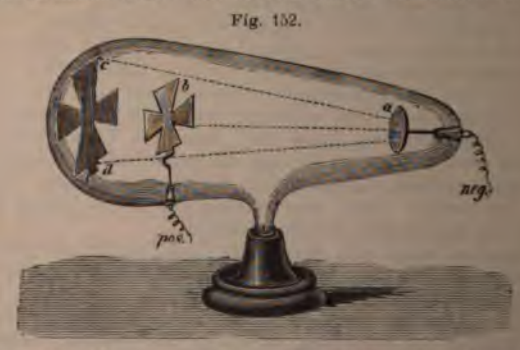
3) Treffen die ausgesandten elektrisirten Molecüle auf bewegliche Körper, so setzen sie dieselben in Bewegung.

4) Treffen die ausgesandten elektrisirten Molecüle auf unbewegliche Körper, so werden dieselben an der von den Molecülen getroffenen Stelle stark erhitzt.

5) Werden die ausgesandten elektrisirten Molecüle senkrecht zu ihren Bahnlinien dem Magnetismus eines Stahl- oder Elektromagneten ausgesetzt, so krümmen sich die Bahnen nach dem Magneten.

Zur Demonstration des ersten Satzes beschreibt Crookes

Fig. 152.



den folgenden Versuch. Figur 152 stellt ein birnenförmiges Glasgefäss dar, welches bis zu dem oben erwähnten hohen Grade der Verdünnung evacuirt ist. Die negative Polplatte ist bei a angebracht und bei b befindet sich ein aus Aluminiumblech angefertigtes Kreuz in Verbindung mit dem positiven Poldraht. Das Kreuz ist drehbar auf dem Zuleitungsdrahte, so dass dasselbe umgekippt werden kann. Sobald der Inductionsapparat in Thätigkeit gesetzt wird, beginnen die von den ausgesandten Molecülen

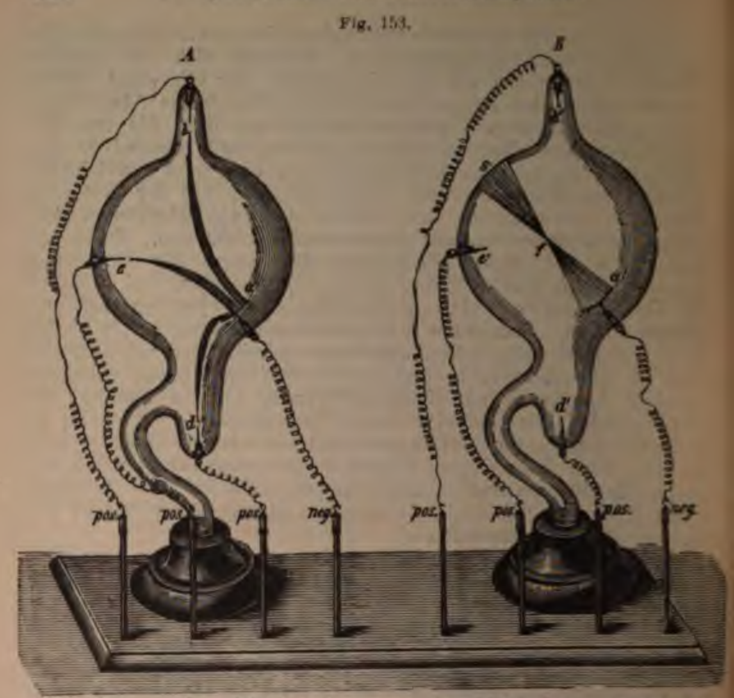
offenen Stellen der Glaswand in dem oben erwähnten grünlichen Lichte zu phosphoresciren, während sich ein dunkler tten des Kreuzes an derjenigen Stelle der Glaswand bildet, her gegen den Anprall der Molecüle durch das Aluminiumz geschützt war. Crookes zeigt nun, dass die von den trisirten Molecülen getroffenen Stellen des Glases selber eine ische Veränderung erleiden, und zwar eine solche, welche die gkeit zur Phosphorescenz vermindert und mit der Zeit ganz umpft, ganz analog der allmählichen physiologischen Abpfung unserer Netzhaut durch starke Lichtreize. Es beruht nntlich auf dieser Eigenschaft des Auges die Erzeugung nannter negativer Nachbilder, d. h. solcher, bei welchen Verhältnisse von Hell und Dunkel des Objectes sich umhrt haben. Sieht man z. B. eine Secunde lang in die an der e des Horizontes befindliche Sonnenscheibe und schliesst als- die Augen, so beobachtet man noch einige Minuten ein helles hbild der Sonne auf dunklem Grunde. Oeffnet man nun die en und blickt auf eine weisse Papierfläche, so erscheint an e des hellen ein dunkles Nachbild auf weissem Grunde, weil von dem beleuchteten Papier ausgehenden Strahlen an den h die Sonnenstrahlen abgestumpften Stellen der Netzhaut n geringeren Lichtreiz als an den andern, vorher nicht geen, Stellen hervorrufen.

Ganz dieselben Erscheinungen lassen sich nun an dem oben hriebenen Crookes'schen Apparate beobachten. Wird lich durch einen kleinen Stoss gegen die Röhre das Aluminiumz umgekippt und hierauf der Inductionsapparat von Neuem Thätigkeit gesetzt, so phosphoresciren die vorher im Schatten Kreuzes befindlichen Stellen des Glases beträchtlich stärker die bereits abgestumpften, und es erscheint ein helles Kreuz dunklem Grunde.

Den Unterschied zwischen dem gewöhnlichen Phosphorescenz- der Geissler'schen Röhren und dem Licht der strahlenden erie beweist Crookes wie folgt:

In Fig. 152 stellen A und B zwei Glasgefässe dar, von denen erstere (A) bis zu dem gewöhnlichen Grade der Luftverdün- in Geissler'schen Röhren, das andere (B) bis zu dem isten, mit der Quecksilberluftpumpe erreichbaren Grade der lünnung evacuirt ist. Die negative Elektrode besteht aus einer ien Hohlschale von Aluminium (a und a'), die positive dagegen uf drei Drahtenden an verschiedenen Stellen vertheilt, welche eln oder gemeinsam mit dem negativen Drahte des Inductions- arates verbunden werden können. In dem Glasgefässe A et alsdann ein leuchtender Uebergang der Elektricität in den der Zeichnung angedeuteten Bahnen von einer Elektrode zur ern statt, während in dem Glasgefässe B, gleichgültig mit hem von den drei eingeschmolzenen Drahtstückchen der tive Zuleitungsdraht verbunden wird, der Uebergang der ctrisirten Molecüle bis zur Glaswand stets in geraden Linien,

Fig. 153.



senkrecht zu den Flächenelementen der Hohlschale, stattfindet. Während in dem Gefässe A der Uebergang der Elektricität von einem Pole zum andern auf seinem ganzen Wege sichtbar ist, wie in Geissler'schen Röhren, ist dies in dem Gefässe B nicht der Fall; man nimmt nur durch das oben erwähnte Auftreten des scharf begrenzten grünen Phosphorescenzlichtes auf der gegenüberliegenden Glaswand diejenige Stelle (s) wahr, welche von den anprallenden Molecülen getroffen wird.

Dass sich nun aber wirklich die geradlinig von der Hohlschale ausgesandten Theilchen in einem Focus vereinigen, beweist Crookes durch folgenden Versuch:

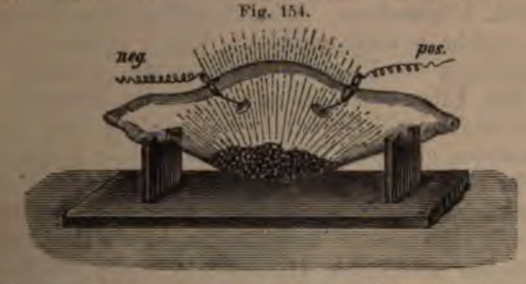
Er nimmt ein Glasgefäss B Fig. 153, in welchem eine grössere Hohlschale a von Aluminium ihre Oeffnung nach oben wendet. Seitlich ist ein Draht mit einer Spitze von Iridio-Platin eingeschmolzen, welche sich möglichst genau im Krümmungsmittelpunkte der Hohlschale befindet. Dieser Drath glüht hell und wird so heiss, dass er schliesslich schmilzt.

Nach Zoellner sind es Quecksilbermoleküle, welche die strahlende Materie bilden.

Diese strahlende Materie bringt nun ausserordentlich starke Phosphorescenzerscheinungen hervor.

Die von Crookes und Lecoq mit diesen Vorrichtungen bei den seltenen Erden beobachteten Erscheinungen sind bereits p. 219 ausgeführt. Vorläufig ist die Untersuchung mittelst strahlender Materie noch etwas umständlich für die Laboratoriumspraxis. Das Einschliessen in Glasgefässe, Umschmelzen an der Luftpumpe, Auspumpen, Erhitzen, ist selbst für den Geübten eine zeitraubende Arbeit. Einzelne solcher mit verschiedenen phosphorescirenden Materien gefüllter Glaskörper (s. Fig. 154) sind bereits Handelsartikel.

Fig. 154.



Wir beschränken uns mit Rücksicht auf die erwähnten Umstände auf den Hinweis auf p. 219 und geben nachfolgend noch einige interessante Details über Phosphorescenz in strahlender Materie.

Thonerde leuchtet roth, giebt rothe Bande bei β, rothe Linie bei 689,5 λ. Rubin im Sonnenlicht giebt Phosphorescenzlicht mit derselben Linie. Spinell zeigt dieselbe Linie (in Röhre) ebenso alle künstlich krystallisirten Thonerden. Thonerdeverbindungen aber nicht. Dydim- und Erbinerde zeigten in ihren Spectren dunkle Banden, letztere bei 520 und 523. Li_2CO_3 zeigte die rothe, orange und blaue Lithiumlinie; Diamant zeigte grüne Linien bei λ 537, 513 und 503. (Pr. R. S. XXXII, No. 213, p. 206.)

Gewisse Stoffe, z. B. Thorerde erschweren den Durchgang des Inductionsfunkens bei Crookes' Experimenten in bedeutender Weise, so dass er selbst bei 34000 Volts Spannung nicht durchgeht, während sonst 6500 Volts zum Durchgang genügen.

Abschnitt XI.

Absorptionsspectra organischer Körper.

§ 216. **Allgemeines.** Die eigenthümlichen Absorptionsstreifen, welche gewisse organische Körper geben, sind bereits vor Entdeckung der Flammenspectralanalyse mehrfach studirt worden und haben schon früher zu manchen interessanten Ergebnissen geführt. Selbstverständlich sind es hier wiederum die zahlreichen gefärbten Verbindungen, welche zuerst genauer untersucht sind, darunter in erster Linie die sog. Farbstoffe. Eine praktische Anwendung von den Absorptionsspectren lernte man jedoch erst machen, nachdem Stokes die Empfindlichkeit der optischen Reactionen erkannt und Sorby nachgewiesen hatte, dass man daraus die Natur gewisser Farbstoffe erkennen und danach farbige Weine, Essenzen, Liqueurs, Tinten etc. prüfen könne. Das von Sorby erweiterte Gebiet haben Hoppe-Seiler, Hagenbach, Pringsheim, Wolff, etc. etc. mit Erfolg bebaut, indem sie nachwiesen, in welcher Weise die Absorptionsspectralanalyse zur Ausmittelung von Blutflecken, zur Erkennung des durch Kohlenoxydgas vergifteten Bluts, zum Studium physiologischer Processe im Pflanzen- und Thierkörper etc. benutzt werden kann.

Durch eingehende Studien hat sich aber auch ergeben, dass im organischen Reich ebenso wohl wie im unorganischen gesetzmässige Beziehungen zwischen Zusammensetzung resp. Structur und Stellung der Spectralstreifen existiren und dass hier wie dort die Spectralanalyse berufen ist, die höchste Aufgabe der analytischen Chemiker, Bestimmung der rationellen Zusammensetzung der Körper, lösen zu helfen.

Dadurch wird sie von gleicher Wichtigkeit für Theoretiker wie Praktiker.

Bisher war die praktische Spectralanalyse der organischen Körper wesentlich auf gefärbte Stoffe beschränkt. Neuerdings hat man aber ihren Wirkungskreis ausgedehnt auf farblose Körper, indem man dieselbe in meterlangen Schichten untersuchte. Die mehrere Meter langen Röhren, welche man für die Untersuchung solcher Schichten nöthig hat, sind ähnlich wie die Polarisationsröhren eingerichtet, d. h. mit abgeschliffenen Enden, die durch aufgelegte und festzuschraubende Glasblättchen verschlossen werden können. Man thut gut, keine längeren Röhren als 1 m zu nehmen, da die Schraubendichtung bei langen Röhren in senksechter Stellung, wie sie zum Auffüllen nöthig ist, nicht genügt.

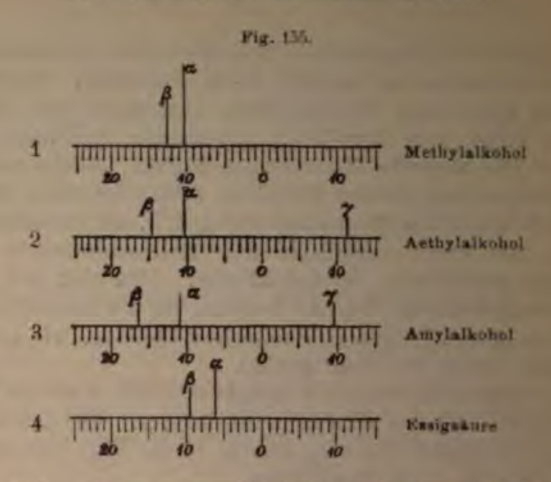
Braucht man längere Flüssigkeitsschichten als ein Meter, so legt man mehrere Röhren hintereinander. Man muss dann noch die horizontal liegenden Röhren in der Mitte unterstützen, damit sie sich nicht durchbiegen.

Capitel I.

Alkohole, Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe.

§ 217. Alkohole und Fettsäuren. Schönn in Stettin hat Untersuchungen über die Absorption von Alkohol und verwandten Körpern angestellt und erkannt, dass diese scheinbar farbloson Körper sich in langen Schichten als gefärbt erweisen. Er machte seine Versuche mit einem Spectralapparat, der die rothe Lithiumlinie auf —19,2, die Natriumlinie auf 0, die Thalliumlinie auf 18,4 zeigte. Nach ihm giebt bei Anwendung einer Röhre von 1,8 m Länge Methylalkohol 2 Absorptionsstreifen; $CH_4O\alpha$ fällt auf —10,3; $CH_4O\beta$ auf —12,7. Aethylalkol hat 3 Streifen: $C_2H_6O\alpha$ fällt auf —10,3; β auf —14,7; γ auf 10,2; β und γ sind erst bei 3,7 m Länge wahrnehmbar. Amylalkohol, der in dünner Schicht vollkommen farblos war, erscheint in einer Röhre von 1,6 m grünlich gelb. Das Spectroskop zeigt im Roth einen starken Absorptionsstreifen $C_5H_{12}O\alpha$ auf —11,1. Bei einer Länge der vom Lichte durchstrahlten Amylalkoholsäule von 3,4 m sieht man ohne Mühe einen zweiten Streifen β

Fig. 135.



auf —16,5. Dann vermuthet Sch. noch einen Streifen γ im Grün, der etwa auf 9 fällt. Bei Anwendung einer so langen Säule macht sich allgemeine Absorption des Violett und Blau bemerkbar. Schönn sagt:

„Wenn wir die drei untersuchten Alkohole miteinander vergleichen, so ist eine gewisse Familienähnlichkeit auch in spectroskopischer Hinsicht unverkennbar. Die drei Streifen α und die drei Streifen β haben fast übereinstimmende Lage mit sehr geringer Verschiebung nach dem rothen Ende hin; bei den drei Streifen β ist diese Verschiebung merklicher: 12,7; 14,7; 16,5; und ich wage zu behaupten, dass Propyl- und Butylalkohol bei der Untersuchung Absorptionsstreifen zeigen würden, deren Lage zwischen den entsprechenden Streifen des Aethyl- und Amylalkohols sein wird. Wegen dieser Verschiebung der Streifen nach Roth hin möchte ich an den Umstand erinnern, dass die Brechungsexponenten und die Moleculargewichte in der Reihe der Alkohole wachsen."

Diese Anschauungen haben in einer anderen Gruppe organischer Körper ihre Bestätigung gefunden, so bei gewissen Azofarbstoffen, die der Verfasser, und bei Eosinfarbstoffen, die G. Krüss untersucht hat. Es hat sich dabei herausgestellt, wie beim Ersatz von Wasserstoff durch Methyl eine gesetzmässige in Wellenlängenzunahmen ausdrückbare Verschiebung

gewisser Absorptionsstreifen nach Roth hin erfolgt (S. u.). Diese ist bei verschiedenen Verbindungen verschieden und müsste für den vorliegenden Fall durch sorgfältige Versuche noch festgestellt werden.

Concentrirte Essigsäure lässt keine allgemeine Absorption erkennen, giebt aber zwei sehr schwache Streifen α auf 6,4 und β auf 9,6. Auch hier dürfte eine Untersuchung der höheren Fettsäuren ähnliche Beziehungen wie bei den Alkoholen ergeben. Hier liegt noch reichlicher Arbeitsstoff für junge Forscher vor.

§ 218. **Die Kohlenwasserstoffe** sind mehrfach spectroskopisch auf Absorption untersucht worden, namentlich die flüssigen. Doch finden sich hier noch sehr bedeutende Lücken in unseren Kenntnissen. Wir geben hier Folgendes:

1) Gewöhnliches Petroleum zeigt nach Schönn in einer Röhre von 1,9 m Länge vom Sonnenlichte durchstrahlt eine schöne braungelbe Farbe, etwa wie brauner Zircon. Das rothe Ende des Sonnenspectrums ist wohl wenig verändert, dagegen geht nur Licht bis etwas über F hinaus durch, so dass fast alles blaue und violette Licht absorbirt ist. Bei Anwendung einer hellen Petroleumlampe erkennt man zwei scharfe nahe an einander liegende Absorptionsstreifen zwischen C und D. Wenn man die Entfernung von der rothen Lithiumlinie α bis zur Natriumlinie D in 69 Theile theilt, so ist die Entfernung Li_α bis Steinöl β = 14, Steinöl β bis Steinöl α = 12, Steinöl α bis D = 43.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe hat Hartley untersucht*) und zwar im Ultraviolett. Hier geben nach H. die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe keine Banden, dagegen treten solche bei geschlossenen Kohlenstoffketten mit drei doppelten Bindungen auf.

Bei Eintritt von OH, NH_2, COOH, NO_2 verschwinden die Absorptionsbanden nicht, sondern erfahren nur insofern Veränderungen, als mehrere Streifen zu einer breiteren Bande zusammenfliessen und an Intensität zunehmen. Die Banden sind noch bei sehr verdünnten Lösungen sichtbar. In Salicin, Phlorizin ist es auch der Benzolkern, der die Absorption bedingt, da Glucose an sich keine zeigt.

In einer Kohlenstoffkette, in der nur zwei benachbarte Kohlenstoffatome doppelt miteinander verbunden sind, treten keine Absorptionsbanden auf, wie z. B. bei den Terpentinen.

Eine geschlossene Kohlenstoffkette, bei der nur einfache Bindungen auftreten, zeigt keine Absorptionsbanden; Beispiel hierfür sind die Campherderivate.

*) J. of the chem. Soc. Ap. 1881 p. 16.

Vergleicht man die condensirten Benzolderivate, wie Naphtalin, Anthracen und Phenantren, bei welchen letzteren drei das Kohlenstoffskelett als aus dem des Benzols condensirt aufgefasst werden kann, so findet man, dass die Hauptchaeakteristik aller vier starke Absorptionsbanden sind, die beim Benzol am weitesten im Ultraviolett liegen und allmählich nach dem Blau vorrücken; auch ist die Absorption beim Benzol am kleinsten, beim Phenantren am grössten.

Für die Lagen einiger Banden giebt Verfasser die Wellenlängen:

Benzol	C_6H_6	261,4	254,8	249,7	244,7
Naphtalin	$C_{10}H_8$	285,5	272,6	263,1	254,7
Anthracen	$(C_{14}H_{10})$	—	360,7	343,2	328,6

Leider ist die Beobachtung des Ultraviolett nur denen möglich, die Quarzapparate besitzen.

J. S. Konic hat in dem polnischen wissensch. Jahrg. 1882 III p. 115 einige interessante Daten über Absorptionsspectra der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe veröffentlicht, von denen wir freilich nur einen kurzen Auszug, den wir in den Beiblättern der Annalen f. Ph. u. Ch. 1884 p. 506 fanden, wiedergeben können. Danach sind die Spectra (nähere Angaben darüber fehlen) von Benzol, Toluol und Aethylbenzol einander sehr ähnlich. Toluol giebt jedoch neben den Benzolstreifen α und β noch einen dritten und Aethylbenzol noch 2 neue, die, verglichen mit den Alkoholen und Fettester, dem charakteristischen Streifen der Fettkörper entsprechen.

Verfasser constatirt ferner (Beiblätter 1885 p. 669), dass in den Absorptionsspectren zusammengesetzter organischer Körper die Radikale durch entsprechende Absorptionsstreifen erkannt werden können; je grösser deren Moleculargewicht, desto mehr rücken die Streifen nach Roth hin.

§ 219. Ueber die spectroskopische Prüfung von Anthracen. Roh-Anthracen liefert dunkle, breite Absorptionsstreifen. Diese rühren nach Benj. Nickels von Chrysen $C_{18}H_{12}$ resp. von einem diese Verbindung begleitenden Farbstoff her. Gewöhnliches gelbes Chrysen krystallisirt in kleinen, citronengelben Plättchen von prächtiger Fluorescenz und eiuem Schmelzpunkt von 150°. Eine Lösung dieses Chrysens in Benzol liefert zwei Absorptionsbänder zwischen F und G und ein Band jenseits, aber nahe G. Nach N. rühren diese Absorptionsbänder von einer das gelbe Chrysen begleitenden Substanz her. Reines, weisses Chrysen, welches denselben Perlenglanz wie Anthracen zeigt, mit dem Schmelzpunkt von 248—249°, zeigt keine Absorptionsbänder. Der isolirte, das Chrysen begleitende Farbstoff ist schwer löslich in hochsiedender Naphta, krystallysirt in goldgelben, metallisch-glänzenden Tafeln und schmilzt bei 280°. Sowohl die feste als die gelöste Verbindung besitzt prächtige, grüne Fluorescenz und enthält Stickstoff, entweder als integrirenden Bestandtheil oder als Com-

onenten einer beigemengten Verbindung. — Zur Prüfung des Roh-Anthracens wird eine ganz geringe Menge desselben in einem Probirröhrchen in Benzol gelöst, die Lösung auf 6 ccm verdünnt und durch ein Papierfilter zur Beseitigung des Wassers filtrirt. (Chem. News 41, 95.)

§ 220. **Schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe (Asphalt).** Asphalt lässt sich durch Behandeln mit Alkohol und Aether in drei Bestandtheile spalten, einen in Alkohol löslichen, einen in Aether löslichen und einen in beiden unlöslichen Bestandtheil, der sich aber in Chloroform löst und dessen Zusammensetzung ($C_{32}H_{14}S$) ist.*) Diese Lösungen sind concentrirt dunkelbraun, verdünnt gelb mit grünlicher Fluorescenz.

Der in C_2H_6O lösliche Bestandtheil zeigt zwischen E und D drei Absorptionsstreifen, den stärksten auf δ (neben D), den zweiten neben E nach D hin, den dritten schwächsten auf D $^1/_2$ E. Der in Aether lösliche Bestandtheil zeigt den zweiten Streifen nicht, dafür ist der auf D $^1/_2$ E stärker. Der in Alkohol und Aether unlösliche Bestandtheil zeigt keinen Streifen, wohl aber die auch den beiden anderen Bestandtheilen eigene einseitige Absorption des Blau.

Asphalt von Trinidad verhält sich ähnlich.

Die künstlichen Asphalte zeigen diese Streifen nicht. Die Reaction kann daher zur Unterscheidung natürlicher und künstlicher Asphalte dienen.

Capitel II.

Farbstoffe.

In Bezug auf die Nachweisung der Farbstoffe ist die Absorptionsspectralanalyse von weitgehendster Bedeutung. Nicht nur die Natur eines Farbstoffs an sich kann durch das Spectrum festgestellt werden, sondern in vielen Fällen auch seine Stellung

*) Für den in Alkohol löslichen Bestandtheil giebt K. die complicirten Formeln $C_{32}H_{46}S$ und für den in Aether löslichen $C_{64}H_{92}S_3$ (s. Vogel, Fortschritte der Photographie. Berlin bei Oppenheim p. 5).

in homologen Reihen und seine Structur. Das Princip der Erkennung organischer Stoffe durch das Spectrum läuft darauf hinaus, dass man dieselben, falls sie nicht allein in charakteristischer Weise reagiren, in Verbindungen überführt, welche solche charakteristische Reactionen geben. Nach diesem Grundsatz kann man viele Stoffe spectroskopisch kennbar machen, die für sich optisch völlig wirkungslos sind, z. B. Kohlenoxydgas, das durch seine Wirkung auf das Blutspectrum erkannt werden kann. Wir reihen die bisher untersuchten Körper nach ihren chemischen Eigenschaften aneinander.

Zur Untersuchung der Farbstoffe bedient man sich allgemein des Universalspectroskops § 37 und zur Vergleichung des Spectrums des Sonnenlichts oder Himmelslichts. Die Farbstoffe selbst bringt man fast immer in Lösung zur Untersuchung. Die Natur des Lösungsmittels (H_2O, C_2H_6O, C_6H_6, CH_3Cl etc. etc.) übt oft einen sehr bedeutenden Einfluss auf den Charakter des Spectrums aus. Deshalb ist dasjenige, was § 77 darüber gesagt ist, dringlichst zu beachten.*) Zumeist hat man die Lösungen, namentlich der künstlichen Farbstoffe äusserst verdünnt zu nehmen. Oft genügen Concentrationen 1 : 10 000 bis 1 : 1 000 000. Bei concentrirten Lösungen treten die charakteristischen Streifenreactionen gar nicht hervor.

Man muss sich in der Spectralanalyse daran gewöhnen, mit homöopathischen Mengen zu operiren. Auch Hilfsreagentien (NH_3, HCl etc.) dürfen nur tropfenweise verwendet werden.

---

*) Es ist ferner unbedingt nothwendig, bei Beschreibung der Absorptionsspectren von Lösungen das Lösungsmittel anzugeben.

Ferner ist von Bedeutung die Stärke der Absorption, die sich annähernd aus der Schwärze der Streifen bei bestimmter Concentration schätzen lässt.

Numerisch kann sie gefunden werden durch Bestimmung des „Extinctionscoefficienten". Dieser Gegenstand gehört der quantitativen Spectralanalyse an.

Der Extinctionscoefficient einer absorbirenden Verbindung wird zu deren Charakteristik noch ebenso wichtig werden, als das specifische Gewicht, der Siedepunkt, die Dampfdichte etc. Zur Bestimmung des Färbewerths der Farbstoffe ist er es bereits geworden.

Abth. A. Die künstlichen Farbstoffe.

I. Anilinfarben.

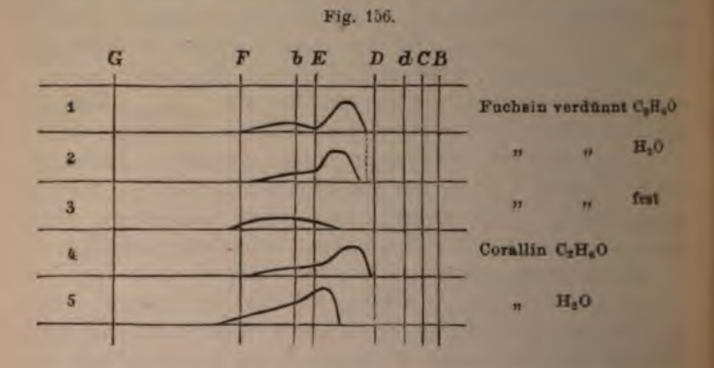
§ 221. **Fuchsin.** $C_{20}H_{19}N_3HCl$. Das HCl-Salz einer an und für sich farblosen Base ist die bekannteste aller „Anilinfarben“; mässig in Wasser, besser in Alkohol und Amylalkohol, nicht in Aether*) löslich und wird durch Alkalien unter Ausscheidung der Base zersetzt und entfärbt. Säuren entfärben es ebenfalls unter Bildung von wenig gefärbtem dreifach saurem Salz, das jedoch durch Wasser unter Entstehung der Originalfarbe wieder zerfällt.

Auffällig ist die grüne metallglänzende Oberflächenfarbe des Fuchsins, die der rothen Farbe seiner Lösung complementär zu sein scheint. Die Lösungen sind intensiv blauroth, die wässerigen im verdünnten Zustande bläulicher als die alkoholischen. Selbst in Lösungen, die nur $^1/_{100\,000}$ Fuchsin enthalten, lässt sich die Farbe noch deutlich erkennen, ebenso der Absorptionsstreif, den es in sehr verdünnten Lösungen zwischen D und E giebt, am stärksten von D 68 E — D 87 E (s. Fig. 156, 1). In concentrirten Lösungen lässt es nur Roth hindurch. Die Lage des Streifens ist bei Lösungen in Wasser und Alkohol etwas verschieden. Die stärkste Stelle liegt im Wasser etwa bei 535, im Alkohol bei 555, es findet also eine Verschiebung im Sinne des Kundt'schen Gesetzes (s. § 77) statt (vgl. Fig. 156 Nr. 1 u. 2). Zwischen F und b bemerkt man bei Alkohollösungen einen zweiten schwachen Streif, bei Wasserlösungen nicht. Verdünnte Säuren ändern die Absorption nicht. Ammoniak hebt sie unter allmählicher Entfärbung auf, indem es sich mit der Säure des gefärbten Salzes verbindet und dadurch die farblose Base allmählich frei macht. Säuren stellen die Farbe wieder her. Fuchsin wird vielfach zum Färben von Weinen, Säften, Essenzen verwendet; es ist selbst bei Arsenfreiheit keineswegs gesundheitsunschädlich und sein Nachweis daher wichtig. In Weinen und ähnlichen Flüssigkeiten erkennt man es durch Schütteln mit Amylalkohol, welcher das Fuchsin extrahirt und dann beim Absetzen als

*) In Essigsäure und alkoholhaltigem Aether ist Fuchsin löslich.

rothe Schicht oben schwimmt. Der Absorptionsstreif zwischen D E lässt Fuchsin leicht erkennen; er liegt in Amylalkohol noch etwas mehr nach D hin als in Alkohol. Möglich ist Verwechslung mit Corallin (Fig. 156 Curve 4). Dieses wird jedoch mit Essigsäure augenblicklich gelb und giebt dann einseitige Absorption des Blau ohne jeglichen Streif. Sorby empfiehlt Chloroform, das keine andere Farbstoffe als Fuchsin aus rothen Lösungen auszieht. Hierbei ist Zusatz einer kleinen Quantität Alkohol sehr förderlich. In der Chloroformlösung erkennt man das Fuchsin am Absorptionsstreif leicht. (Chloroform gab in des Verfassers Händen keine günstigen Resultate.)

Fig. 156.



Campecheholz und Fernambuk sind leicht von Fuchsin und Corallin zu unterscheiden, einerseits weil sie durch reinen Aether aus Flüssigkeiten extrahirbar sind (die beiden andern Körper nur bei Gegenwart von Essigsäure und Alkohol), anderseits weil die ähnlich liegenden Absorptionsstreifen beider durch einige Tropfen Essigsäure sofort verschwinden, der Fuchsinstreif nicht

Fallière räth, Wein mit Aetzbaryt oder Ammoniak zu schütteln, dann mit Aether, der die freigewordene farblose Base löst. Setzt man Essigsäure zu der Lösung, so tritt die Farbe wieder hervor.

Essigsaures und salpetersaures Rosanilin g eben genau denselben Absorptionsstreif wie Fuchsin.

§ 222. **Rubin** (Säurefuchsin). Die Sulfosäure des Ros-
nilins zeigt in denselben Lösungsmitteln denselben Absorp-
onsstreif wie Fuchsin. Es geht ebenso leicht wie dieses
ı Amylalkohol über, so dass dieser zum Nachweis desselben
benso gut geeignet ist, wie zum Nachweis des Fuchsins.
äurefuchsin löst sich zum Unterschied von gewöhnlichem
'uchsin nicht in Aether und Stearinsäure.

Man hat zahllose Abhandlungen über den Nachweis von
'uchsin geschrieben. Wer mit dem Spectroskop umzugehen
reiss, wird die Prüfung mit demselben allen andern Methoden
orziehen. Auf Zeugen resp. Papier bemerkt man den
bsorptionsstreif unter Umständen schon, wenn man das Zeug
ı der Sonne mit dem Spectroskop im reflectirten Licht an-
ieht. Pergamentpapier zeigt es auch im durchfallenden Licht.

Noch bequemer erkennt man es, wenn man die gefärbten
euge mit Alkohol event. unter Zusatz von einigen Tropfen
ICl kocht.

Auch Kochen mit Wasser und einigen Tropfen Säure,
bkühlen und Extrahiren mit einer kleinen Quantität (ca. 1–2 ccm)
mylalkohol ist zu empfehlen. Letzterer nimmt allen Farb-
toff auf und verräth ihn durch Rothfärbung und Streif.

Unterscheidung von Safranin s. u. § 229.

§ 223. **Anilinblaue.** 1) Spritlösliche. Hierher ge-
ören Tryphenylrosanilin $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$ und Diphenylaminblau
$C_{19}H_{14}[C_6H_5]_3N_3$); dieselben sind im Handel als HCl-Salze.

Diese Farben kannte man zuerst; sie geben mit Schwefelsäure
ulfosäuren, deren Salze 2) die wasserlöslichen Blaue bilden
Alkaliblau, Wasserblau, Bayrisch Blau, Nicholson-Blau).

Verfasser hatte zur Untersuchung zwei ältere spritlösliche
laue (grünlich und röthlich) und ferner Bayrisch Blau,
lkaliblau 6 B, Alkaliblau D, F und Gentianablau der Actien-
esellschaft für Anilinfabrikation (Berlin) zur Disposition.

Diese ergaben spectroskopisch Folgendes:

Die beiden spritlöslichen Bl. verhielten sich identisch,
ie gaben sehr verdünnt blasse Streifen von d bis über D
s. Fig. 157 No. 1); mit HCl (1 Tropfen pro Cubc.) wurden
ie intensiver, mit NH_3 (1 Tropfen pro Cubc.) wurden die
ösungen sofort braun und löschten dann einseitig das Blau aus.

Das wasserlösliche Bayrisch Blau zeigt sehr verdünnt
in H_2O) eine ähnliche Reaction wie 1, nur mit einem Halb-

schatten nach E hin (Curve 2). Der Streif liegt etwas mehr nach d hin als bei 1.

Wasserblau 6 B extra, das Natron, Ammoniak oder Kalksalz des Gemenges von Tryphenylpararosanilin di- und trisulfosäure mit Triphenylrosanilin di- und trisulfosäure ist in C_2H_6O unlöslich, in H_2O löslich, Absorptions-Band auf d D, ähnlich 2, nur Streifen d D kräftiger, mit Hof nach E hin; mit NH_3 violett, dann weiss; mit HCl bedeutend intensiver werdend.

Fig. 157.

G F b E D d C B Sonnenlinie
1 Anilinblau, spritlöslich C_2H_6O
2 Bayrisch Blau in H_2O
3 Alkali-Blau 6 B in H_2O
4 „ „ +HCl

HCl stellte bei allen drei Stoffen die Farbe, welche durch NH_3 verschwunden war, wieder her.

Das Alkaliblau 6 B löste sich etwas schwerer in H_2O und zeigte eine allgemeine Absorption des Roth ohne Streifenbildung (Curve 3). Mit NH_3 blich der Farbstoff allmählich aus; mit HCl wurde er sehr intensiv unter auffälliger Veränderung des Spectrums (Curve 4). Es zeigten sich zwei Streifen, ein sehr starker auf D $^1/_2$ E, ein schwächerer bei b $^1/_3$ F, daneben Absorption des Roth. Dieser starke Streif im Grün ist für ein Blau (blaue Farbe absorbirt sonst gewöhnlich am stärksten Gelb und Orange) höchst auffällig, ebenso die Absorption des Indigo.

Ein anderes Alkaliblau D der Actiengesellschaft löste sich noch schlechter im Wasser! In Alkohol gab es Absorption sehr ähnlich 1. Es wurde mit HCl bedeutend intensiver, mit NH_3 (ähnlich 1) sofort Roth.

Ganz ebenso verhielt sich Gentianablau 6 B desselben Ursprungs. Nur machte HCl die Farbe nicht intensiver.*)

*) Anhangsweise, obgleich seiner Zusammensetzung nach nicht hierher gehörig, erwähnen wir noch:

§ 224. **Anilinviolette.** a. Die älteren Violette. 1) Hofmann's Violett $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3O$ (Trimethylrosanilin) und

2) Mauvëin (Perkinsviolett) erhalten durch Oxydation von Toluidinhaltigem Anilin mit Chromsäure

b. die neueren Violette 1) wirkliches Methylviolett (Pariser Violett), das als Chlorhydrat in den Handel kommt (Pentamethylpararosanilin $C_{19}H_{12}(CH_3)_5N_3HCl$.

2) Methylviolett 6 B (Benzylrosanilin-Violett), dessen Basis $C_{19}H_{13}(CH_3)_4(C_7H_7)N_3OH$ ist.

Hier ist nur ein Methyl durch Benzyl C_7H_7 vertreten; es können aber auch mehrere Benzylmolecüle eintreten.

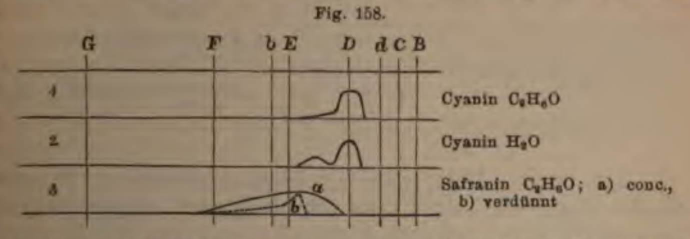
Die älteren und neueren Violette bilden spectroskopisch besondere Gruppen:

Fig. 159 Curve 1 stellt die Absorption des Perkinvioletts, Curve 2 des Hofmann-Violetts in Alkohollösung dar. Beide Violette erscheinen mehr fuchsinähnlich. Das Maximum der Absorption liegt bei sehr starker Verdünnung*) bei 1 bei

---

Cyanin. Das prachtvoll blaue Cyanin $C_{28}H_{35}N_2J$, entstehend aus Chinolinamylammoniumjodid durch Aetzkali, schwer in H_2O, leicht in Alkohol und Aether löslich, zeigt in sehr ver-

Fig. 158.



dünnter alkoholischer Lösung einen Streif auf D, stärkste Stelle λ 630, mit Halbschatten nach Grün hin (Curve 1). Wässrige Lösung giebt zwei Streifen, einen auf D, verschoben im Sinne des Kundt'schen Gesetzes (Curve 2). Säuren vernichten die blaue Cyaninfarbe unter Bildung einer farblosen Cyaninverbindung augenblicklich; Alkalien stellen sie wieder her.

Cyanin macht Bromsilber stark lichtempfindlich für Gelb und Orange (Anilinblau nicht).

Cyanin ist der lichtempfindlichste aller künstlichen Farbstoffe. Es zersetzt sich auch im Dunkeln in wässriger Lösung freiwillig. In alkoholischer hält es sich länger.

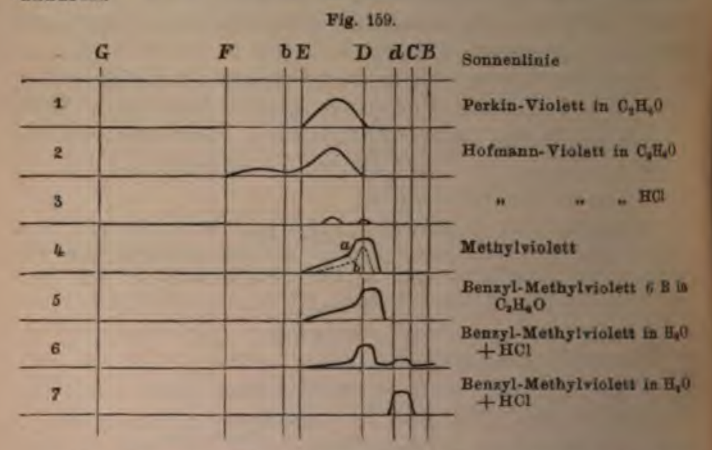
*) Um Farbenproben der Art mit einander zu vergleichen, verdünnt man beide so weit, bis sie dem Auge gleich licht erscheinen.

λ 558, das bei 2 bei 554; letzteres zeigt noch eine Fortsetzung der Absorption im Grün.

1 Tropfen HCl zu 1 Cubc. der verdünnten Lösung gesetzt ist bei 1 ohne sonderliche Wirkung, bei 2 tritt Blaufärbung unter Verbleichen ein. Dabei zeigt sich neben dem Rest des alten ein neuer Streif auf D (Curve 3).

Ammoniak (1 Tropfen pro Cubc. ganz verdünnter Lösung) wirkt wenig auf Perkin-Violett; Hofmann-Violett verbleicht dadurch.

Fig. 159.



Die neueren Methylviolette erscheinen merklich mehr blau als die älteren und zeigen spectroskopisch einen anderen Typus, der sich in Curve 4 u. 5 (Alkohollösung) ausdrückt. (Charakter: Absorptionsstreif auf D, daneben Halbschatten nach E hin.)

Der Ersatz des Methyl durch das kohlenstoffreichere Benzyl macht sich auffällig durch Vorschiebung des Absorptionsstreifs nach Roth hin kenntlich. Diese Verschiebung findet sich auch bei andern Farbstoffgruppen und liegt hier ein Gesetz zu Grunde, das wir beim Eosin erörtern werden.

HCl (s. o.) ist auf alkoholischer Lösung von 5 anfangs ohne Wirkung; bei wässriger erzeugt HCl rasch eine blasse blaue Nüance und einen neuen schwachen Absorptionsstreif zwischen C und d (Curve 6) neben dem alten.

Bei stärkerem HCl-Zusatz verschwindet der ältere Streif d der neue (Curve 7) tritt kräftig hervor. Die Farbe wird an grün. Aehnliches zeigt sich bei alkoholischer Lösung t, wenn man einen sehr starken HCl-Ueberschuss anwendet. t NH_4O (1 Tropfen auf 1 Cubc. Lösung) verbleichen beide oletts unter Ausscheiden der farblosen Base. Diese Kennchen gewähren die Möglichkeit, die wichtigsten Violette s Handels spectroskopisch zu unterscheiden.*)

Eder, der im Interesse der Photographie die Lage der sorptionsstreifen verschiedener Farbstoffe gemessen hat, ebt folgende Zahlen für die Lage der intensivsten Stellen r Absorptionsstreifen von gefärbten Gelatinfolien:

Krystallviolett	λ 599
Gentianaviolett mit Ammon	„ 599
Methylviolett	„ 595
Violett aus Säurefuchsin und Benzylchlorid	„ 574
Violett aus Paraoxybenzolaldehyd und Dimethylanilin	„ 613 (?)

Bericht der Wiener Academie II Dec.-Heft 1885).

§ 225. **Anilingrüne.** Hierher gehören Jodgrün, erhalten urch Behandlung von Hofmann-Violett mit Jodmethyl und das ethylgrün $C_{19}H_{12}(CH_3)_5$, N_3CH_3Cl, HCl, sowie das daraus resulrende Picrat.

Ferner Aldehydgrün, erhalten durch Erwärmen einer

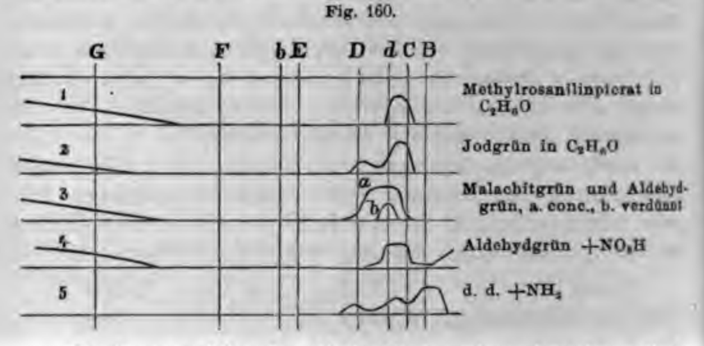
*) Mit Gänge's Angaben (Lehrbuch der angewandten Optik) immen die des Verfassers nicht ganz überein. Vielleicht waren essen Farbstoffe andere. Häufig kommen dieselben Violette unter anz verschiedenen Namen in den Handel.

Ein älteres Violett, das Phenylviolett, das im Wasser alöslich, in Alkohol mit mehr blauer Farbe leicht löslich, wird ach Gänge ähnlich dem gewöhnlichen Methylviolett durch Ammon atfärbt, durch Säure wieder gefärbt, giebt breiten Schatten von bis b. Essigsäure färbt blau und rückt die Absorption nach oth. Nach Benedict wird Phenylviolett von saurer Zinnchlorürsung blau gefärbt, dann sehr langsam entfärbt.

Ferner erwähnt Gänge ein Echt Säureviolett, Azophenylaphtylsulfonsaures Natron-Ammon, das in Wasser und Alkohol slich, in Amylalkohol, Chloroform und Aether unlöslich ist. Die ösungen werden durch Säure rothviolett, durch Alkalien mehr olett. Maximum der Absorption anscheinend bei λ 570. Alkalien erschieben dasselbe mehr nach Roth hin.

SO_4H_2-Lösung von Rosanilin mit Aldehyd; endlich Malachitgrün (Berichte d. D. chem. Gesellsch. XI, 1239), welches durch Wechselwirkung von Benzotrichlorid und Dimethylanilin entsteht.

Fig. 160.



Verfasser prüfte sämmtliche Stoffe neben einander optisch. Jodgrün- und Methylrosanilinpicrat ergeben als Salze derselben Basis in ihrem Verhalten unzweifelhafte Analogien. Beide zeigen in verdünnter alkoholischer Lösung einen Absorptionsstreif zwischen d und C (Curve 1 und 2). Jodgrün zeigt ausserdem einen schwächeren Streif auf der D-Linie (Curve 2), der mit der Verdünnung verschwindet. Verdünnt man die concentrirte alkoholische Lösung beider Farbstoffe mit Wasser, so erscheint der Absorptionsstreif etwas nach Grün hin gerückt (Unterschied von Aldehyd und Malachitgrün). 1 Tropfen Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung des Jodgrüns gegeben, bewirkt keine Streifenverschiebung (Unterschied von Aldehydgrün). Das grüne Picrat wird mit NO_3H mehr bläulich und der Streifen verbreitet sich etwas nach Gelb hin. Ein Tropfen NH_3 färbt Jodgrünlösung violett unter Bildung eines Streifs auf der D-Linie; das grüne Picrat zeigt diese Reaction nicht, es wird damit gelblich. Durch Zusatz von NH_3 zu den salpetersauren Farbstofflösungen kehrt die ursprüngliche Farbe und optische Streifenreaction allmählich wieder.

Malachitgrün $C_{23}H_{25}N_2Cl$ *) zeigt in seinem optischen

*) Im Handel existiren auch Oxalate und Chlorzinkdoppelsalze, ferner Aethylgrüne, die statt Methyl Aethyl enthalten und Sulfosäuren (Helvetiagrün, Säuregrün, Lichtgrün).

Verhalten auffallende Aehnlichkeit mit Aldehydgrün, weicht aber in seinem chemischen davon ab. Ersteres löst sich bedeutend leichter in Alkohol; die Lösung erscheint mehr bläulich als die des Aldehydgrüns. Beide geben in Alkohol gelöst und passend verdünnt genau dasselbe Spectrum. In höchst verdünnten Lösungen zeigt sich ein Streif auf der d-Linie, der sich in concentrirter Lösung verbreitert, ausserdem erscheint eine continuirliche Absorption des Blau (Curve 3). Der einzige Unterschied zwischen beiden Farbstoffen ist der, dass Aldehydgrün das Roth rechts und links vom Absorptionsstreif etwas stärker schwächt als Malachitgrün, bei letzterem erscheint dagegen der Absorptionsstreif wesentlich dunkler.

Zusatz von Wasser ändert bei beiden Farbstoffen die Lage der Absorptionsstreifen nicht (Unterschied von Jodgrün und Picratgrün). So ähnlich Malachitgrün dem Aldehydgrün in Bezug auf das optische Verhalten erscheint, so bestimmt unterscheiden sich beide durch das Verhalten zu Säuren; ein Tropfen HCl oder NO_3H zu alkoholischem Aldehydgrün gesetzt bewirkt anscheinend keine Farbenänderung, dagegen bemerkt man in der salpetersäurehaltigen Lösung eine auffällige Verschiebung des Absorptionsstreifs nach rechts (Curve 4), während der Streifen des Malachitgrüns dadurch nicht die geringste Aenderung erleidet.

Ebenso verschieden ist das Verhalten beider Farbstoffe zu Ammoniak. Malachitgrün wird dadurch fast augenblicklich entfärbt. Aldehydgrün dagegen färbt sich damit allmählich blau unter Entstehung dreier verwaschener Streifen, deren letzterer im äussersten Roth liegt und nur bei sehr hellem Lampenlicht erkannt werden kann; der zweite Streif liegt zwischen d und C, der dritte schwächste bei D (Curve 5).

Aus gefärbten Zeugen lassen sich die gedachten Farbstoffe leicht mit Alkohol ausziehen und in der Lösung durch die beschriebenen Reactionen bestimmt erkennen (a. a. O. 1878 p. 1372).

Benzylblau ist eine Mischung von Methylviolett mit Melachitgrün; in C_2H_6O leicht, in H_2O schwerer löslich.

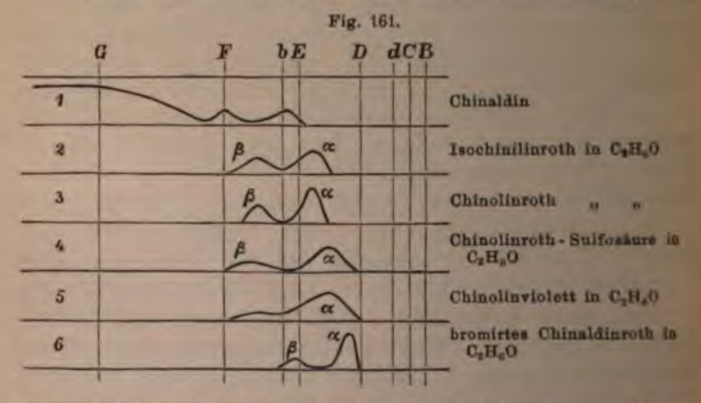
Verfasser fand bei demselben eine Absorption, in der von dem Melachitgrünstreifen auf d nichts sichtbar ist und die vielmehr der des Methylvioletts (Fig. 159 No. 4) gleicht.

(Hauptstreif auf D mit Schatten nach Grün hin. Maximum jedoch ein wenig rechts von D.) Mit NH_3 wird es allmählich entfärbt. Mit HCl wird wässrige Lösung schnell, alkoholische langsam grün unter Entstehung eines intensiven schattigen Streifs auf d Fig. 160 No. 4 [in alkoholischen Lösungen Maximum rechts d]. Mit NH_3 wird die grüne Lösung wieder blau. Nach diesem Verhalten scheint das Blau eine chemische Verbindung (?) beider Farbstoffe zu sein, in welchen das Grün erst hervortritt, wenn die Verbindung durch Säure zerstört wird.

§ **226. Chinolinroth.** Diesen interessanten, durch Dr. Jacobsen entdeckten, sehr lichtempfindlichen und sehr schön fluorescirenden Körper, der nach des Verfassers Beobachtung Bromsilberplatten in ausgezeichneter Weise gelbempfindlich macht und dadurch eine Bedeutung für die photographische Technik gewonnen hat*), reihen wir hier an, weil er ebenfalls mit Hülfe von Benzotrichlorid erzeugt wird, indem man dasselbe mit Chinolin resp. Chinaldin auf ca. 130° erhitzt.

Das Rohmaterial (Chinolin aus Steinkohlentheer) zeigt

Fig. 161.



kein merkliches Spectrum, wohl aber Chinaldin, welches neben Chinolin vorhanden sein muss. Das Chinaldin ($C_{10}H_9N$) zeigt einseitige Absorption des Blau neben zwei Streifen auf F und b E (Curve 1).

*) Die damit präparirten, zugleich Chinolinblau enthaltenden Platten sind unter dem Namen Azalinplatten ein Handelsartikel (s. Vogel, Photographie farbiger Gegenstände. Berlin bei Oppenheim p. 100).

A. W. Hofmann (Berichte der D. chem. Gesellschaft) unterscheidet Isochinolinroth und Chinolinroth, je nachdem Isochinolin oder gewöhnliches Chinolin C_9H_7N verwendet wird.

Das Isochinolin, welches jetzt aus der Phtalsäure gewonnen werden kann (s. Berichte d. D. chem. Gesellsch. XX, p. 1), giebt hierbei grössere Ausbeute als das Chinolin. Die beiden Roths geben im Spectroskop zwei Streifen. Die Streifen des Isochinolinroths sind weniger intensiv und mehr verschwommen an den Rändern (Curve 2), als die des Chinolinroths (Curve 3)*), dann aber besitzt Isochinolin die Fähigkeit, photographische Platten gelbempfindlich zu machen, entschieden in höherem Grade als Chinolinroth.

Das Chinolinroth ist als Chlorsalz ($C_{26}H_{19}N_2Cl$) schwer in kaltem, besser in heissem Wasser und Alkohol im Verhältniss nahe 1 : 500 löslich. In concentrirtem SO_4H_2 löst es sich farblos und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder intensiv gelbroth fluorescirend aus (nach Witt ein charakteristisches Kennzeichen der Chinolinfarbstoffe). Eine Chinolinrothsulfosäure, die der Verfasser Herrn Dr. G. Schultz verdankt, ergab in Alkohol das Spectrum 4.

Ein Paratoluchinolinroth von demselben gab analoges Spectrum und Fluorescenz wie 2, doch erschienen die Streifen etwas mehr nach Roth hingerückt, so lag das Maximum des ersten Streifens (α) vom

Chinolinroth bei 529, vom Toluchinolinroth bei 532,5;

das photographische Maximum lag bei

α Chinolinroth bei 565, α Toluchinolinroth bei 580,5;

Das Paratoluchinolinroth machte etwas stärker gelbempfindlich als das Isochinolinroth. Es löste sich erst in 1000 Theilen Alkohol.

Verfasser stellte noch durch Wirkung von Bromwasser auf Chinolinroth ein Chinolinviolett her, dessen Eigenschaften aus Spectrum 5 hervorgehen. Es fluorescirte nicht

---

*) Im Wasser liegen die Streifen mehr nach Blau hin. Verfasser beobachtete eine starke Streifenverschiebung nach Roth hin, als er Chinolinrothwasser etwas in der Flüssigkeit gefälltes Chlorsilber beimischte. Im reinen Wasser lag das Maximum von α auf 529, im chlorsilberhaltigen Wasser auf 562. Dieser Umstand erklärt die Verschiebung des Maximums bei photographischen Platten.

und wirkte photographisch gelbsensibilisirend, aber nicht so kräftig wie Chinolinroth. Die Wirkung geht jedoch weiter nach C hin. Ein bromirtes Chinaldinroth G. Schultz's gab ein wesentlich anderes Spectrum (6), fluorescirte wenig und erschien mehr violett als chinolinroth; photographisch wirkt es noch weniger gut als das vorige.

§ **227. Chrysanilin und Phosphin** (letzteres die Salzsäureverbindung $C_{20}H_{17}N_5HCl$, während unter ersterm Namen im Handel das Nitrat derselben Base verstanden wird).

Chrysanilin löst sich schwer in H_2O unter einseitiger Absorption des Blau. In Alkohol zeigt es einen schattigen Streif zwischen F und F $^2/_3$ b; Aether extrahirt, namentlich bei Gegenwart von NH_3 den Farbstoff aus wässriger Lösung leicht und zeigt die bekannte prachtvoll grüne Fluorescenz. Mit A verschwindet dieselbe und der Farbstoff geht wieder in Wasser über.

§ **228. Naphtalinroth,** Chlorhydrat des Rosanaphtylamins $C_{30}H_{21}N_3$, ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoft. Er giebt mit Alkohol in concentrirter Lösung keine, dagegen verdünnt eine höchst intensive ziegelrothe Fluorescenz, die wie ein Niederschlag erscheint. Die Absorption ist sehr kräftig. In starker Lösung wird nur Roth und Orange durchgelassen, in verdünnterer auch Blau, in stark verdünnter Lösung erscheint ein starker Absorptionsstreif bei D, ein schwächerer auf b, sehr ähnlich wie Fig. 161 No. 6. Säuren haben keine Wirkung auf den Farbstoff, ebensowenig wirkt Ammoniak; die intensive Fluorescenz charakterisirt ihn hinreichend. In Wasser ist er unlöslich. Alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt giebt einen verwaschenen Schatten zwischen D und F, aber keinen Streifen.

§ **229. Safranin,** $C_{21}H_{22}N_4HCl$, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, in Alkohol schön gelblich fluorescirend, doch schwächer als Eosin, dem es auch in Bezug auf Absorptionskraft nachsteht. Eine Lösung des Farbstoffes, die dem Auge eben so stark gefärbt erscheint wie eine Eosinlösung, giebt einen ähnlichen aber viel schwächeren Absorptionsstreif als dieses. Derselbe liegt weiter rechts von E, als bei einer gleich stark (in Durchsicht) rosa gefärbten Eosinlösung (s. Fig. 158 p. 359 Curve 3). NO_3H ändert die Reaction des

afranins nicht (Unterschied vom Eosin). Amylalkohol extrart Safranin leicht. Verdünnt mit Wasser wird die Abrption erheblich geringer als bei gleich starker Verdünnung it Alkohol.*)

Mit Safranin gefärbtes Papier oder Wolle lässt keine beimmten Absorptionsstreifen sehen.

Safranin wird durch NH_3 nicht verändert. Dadurch und ırch die Fluorescenz kann man es von Fuchsin unterscheiden, elches durch NH_3 entfärbt wird.

§ 230. **Methylenblau,** ein schwefelhaltiger Farbstoff, $_{16}H_{18}N_4SHCl$, und das ihm ähnliche Aethylenblau scheinen ectroskopisch noch nicht untersucht zu sein.

Naphtalinviolet, Naphtamëin sind ebenfalls noch nicht ectroskopisch geprüft.

II. Phenolfarbstoffe.

§ 231. **Pikrinsäure** (Trinitrophenol) $C_6H_2(NO_2)_3OH$ giebt ie fast alle gelben Körper für sich keine charakteristische pectralreaction; sie löscht nur die blaue Seite des Spectrums ıs, die Auslöschung reicht, je nach der Concentration, mehr ler weniger weit nach Grün.

Mit Zinnchlorür und Alkali färbt sie sich roth unter Bildung n Pikraninsäure, mit Cyankalium braunroth. Die Spectralaction dieser Färbungen ist noch nicht näher studirt.

Von den übrigen Nitrokörpern (Martiusgelb, Victoriaelb, Aurantia) sind ebenfalls keine brauchbaren Spectralactionen bekannt.

§ 232. **Fluorescirendes Resorcinblau.** Das NH_3 - Salz ner Säure Hexabromdiazoresorufin ($C_{18}N_4Br_6N_2O_5$ [?]) ist n besten in einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol ıd Wasser löslich. Die Lösungen fluoresciren roth und werden ırch Säure zersetzt. Eider giebt das Absorptionsmaximum auf 613 an. Zeichnung fehlt.

*) Eosin wird aus wässrigen Lösungen in saurem Zustande icht durch Aether und Amylalkohol extrahirt; Safranin nur durch mylalkohol.

§ 233. **Rosolsäuren, Aurin, Corallin.***) Diese drei Körper stehen spectroskopisch in einem engen Zusammenhange. Sie geben angesäuert eine gelbe Lösung in Wasser und Alkohol, die einseitig die blaue Seite des Spectrums auslöscht. Corallin giebt in Alkohol gelöst eine Reaction, die an Fuchsin erinnert, aber doch bestimmt davon verschieden ist (s. Fig. 156 No. 4). In Wasser gelöst zeigt der Streif eine sehr erhebliche Verschiebung nach Blau hin (s. Fig. 156 No. 5).

Aurin und Rosolsäure mit Ammoniak alkalisch gemacht verhalten sich ebenso.

Die Phtaleine.

§ 234. **Allgemeines.** Die Verbindungen der Phtalsäure $C_6H_4{-COOH \atop -COOH}$ oder deren Anhydrit: $C_6H_4{-CO \atop -CO}\!>O$ mit Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ bilden mit ihren Derivaten eine ganz ausgezeichnet schöne Farbstoffgruppe, die theoretisch, praktisch und spectroskopisch gleich interessante Merkmale bietet. Ausgangspunkt ist das durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrit mit Resorcin sich bildende, von Bayer entdeckte Fluorescëin $C_{20}H_{12}O_5$.*)

Das Fluorescëin ist eine schwache Säure und giebt mit Alkalien eine intensiv grüne Fluorescenz, die seinen Namen veranlasst hat. Selbst in Verdünnung 1 : 2 Millionen ist dieselbe zu merken.

Sowohl in dem Resorcinkern als auch in dem Phtalsäurerest des Fluorescëins; sind je 4 Wasserstoffatome vertretbar und entstehen durch Eintritt von Cl, Br, J, NO_2 etc. ganz ausgezeichnete saure Farbstoffe, die sich mit 2 Atomen Metall verbinden können.

Dahin gehören:

Tetrabromfluorescein (Eosin gelbstich) $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 6H_2O$
Tetrajodfluorescein (Erythrosin, Eosin blaustich) $C_{20}H_8J_4O_5$, welches in wässriger Lösung keine Fluorescenz zeigt.**)

---

*) Aurin und die Phtaleine können von Triphenylmethan abgeleitet werden:

$$C\left\{\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{array}\right. \qquad C\left\{\begin{array}{l} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \\ C_6H_4 \\ O \end{array}\right. \qquad C\left\{\begin{array}{l} C_6H_3{-OH \atop >O} \\ C_6H_3{-OH} \\ C_6H_4\,CO \\ O \end{array}\right. \qquad C\left\{\begin{array}{l} C_6H_3{-OH \atop >O} \\ C_6H_3{-OH} \\ C_6H_4COOH \\ H \end{array}\right.$$

Triphenylmethan, Aurin, Fluorescëin, Fluorescin;

das letztere entsteht durch Reduction des Fluorescëins.

**) In der Namengebung herrscht Willkür. Manche Fabriken nennen das Tetrajodfluorescein: Pyrosin. Andere bezeichnen damit das Dijodfluorescein.

Dijodfluorescein (Pyrosin) $C_{20}H_8J_2O_5K_2$.
Dichlorfluorescein (Aureosin) $C_{20}H_8Cl_2O_5K_2$.
Bromnitrofluorescein (Safrosin) $C_{20}H_6Br_2(NO_2)_2O_5Na_2$.

Ferner die Aether:

Tetrabromfluoresceinmethyl- und Aethyläther (Erythrin, alkohollösliches Eosin) $C_{20}H_6Br_4O_3 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OK \end{matrix} \right.$ und $C_{20}H_6Br_4O_3 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} \right.$.

In diesen Derivaten ist der Wasserstoff nur im Resorcinrest substituirt. Nun kann man auch in dem Phtalsäurerest Wasserstoffatome substituiren. Solche Substitutionsproducte erhält man, indem man gechlorte oder gebromte Phtalsäure mit Resorcin erhitzt. Man kommt so zu Eosinen, in denen sowohl im Resorcin- als auch im Phtalsäurerest Wasserstoffatome substituirt sind, z. B.:

$$\text{Tetrabromdichlorfluorescein} \begin{pmatrix} \text{Phloxin} \\ \text{Kalisalz} \end{pmatrix} C \left\{ \begin{matrix} C_6H\,Br_2{-}OK \\ \quad >O \\ C_6H\,Br_2{-}OK \\ C_6\,H_2\,Cl_2\;CO \\ \quad | \\ \quad O \end{matrix} \right.$$

$$\text{Tetrajoddichlorfluorescein} \begin{pmatrix} \text{Rose bengal} \\ \text{Natronsalz} \end{pmatrix} C \left\{ \begin{matrix} C_6HJ_2{-}ONa \\ \quad >O \\ C_6HJ_2{-}ONa \\ C_6H_2Cl_2\;CO \\ \quad | \\ \quad O \end{matrix} \right.$$

Die Eosine bilden auch ganz ausgezeichnete Metallsalze von ausgesprochener Färbung. Manche sind unlöslich, wie Eosin-Blei, Eosin-Silber.

§ 235. Spectra der Eosine. Fluorescëin und seine Derivate haben einen ganz bestimmten Spectral-Typus, der in allen Verbindungen wiederkehrt, in manchen mehr, in andern weniger. Am ausgesprochensten tritt er beim Eosin (Tetrabromfluorescein) hervor*) und zwar bei der 100000- bis millionenfach verdünnten alkoholischen Lösung. Mässig verdünnt zeigt dieselbe ein intensiv schwarzes Band im Grün (Fig. 162, 3 punktirte Curve). Dieses zerfällt bei weiterer Verdünnung in zwei durch einen Halbschatten zusammenhängende Streifen α und β. Das Maximum von β liegt auf F, das von α auf E. Das ist der spectroskopische Typus der Eosine.

*) Wir bemerken, dass die Farbstoffe des Handels oft unrein sind und daher die angegebenen Spectralreactionen mehr oder weniger getrübt zeigen.

Die Lage aber und der Charakter dieser Streifen ist nicht constant; in Lösungsmitteln schwächerer Brechbarkeit liegen beide Streifen mehr nach Blau hin, in Mitteln stärkerer Brechbarkeit, wie Amylalkohol, mehr nach Roth hin (s. Curve 4).

Diese Verschiebungen nach Roth bewirken auch Eintritt von Methyl- oder Aethylgruppen oder Schwermetallen (Ag, Pb) an Stelle des Kaliums; bei ersteren in um so höherem Maasse, je kohlenstoffreicher sie sind (s. u.). Ferner wird sie bewirkt durch Substitution des H durch Br oder J. So giebt Erythrosin (Tetrajodfl.) das Spectrum 5, wo das Maximum der Absorption merklich nach Rechts gerückt ist.*) Der zweite Streif ist hier weniger gut sichtbar, dagegen kommt derselbe im Erythrosinblei wieder deutlich neben der Verschiebung nach Roth (Curve 6) zum Vorschein.**)

Die Muttersubstanz (Fluorescëin) als Natronsalz in Alkohol (Uranin) geprüft, zeigt ebenfalls den Eosintypus, wenn auch nicht so ausgesprochen; sie weist einen starken Streifen α bei F (Maximum auf λ 500) und einen schwachen β F $^1/_2$ G (Maximum bei 455) auf (s. Curve 1).

Im Wasser zeigt Uranin den Streifen α bei λ 496, also um 4 Einheiten weiter nach Blau hin. Den zweiten Streif bei F $^1/_2$ G bemerkt man im Wasser nur schwierig.

Uranin zeigt noch in einer Lösung 1 : $1^1/_2$ Millionen Wasser ganz deutlich bei NH_3-Zusatz die Absorption und die Fluorescenz in Schichten von $1^1/_2$ cm Dicke. Ein Beweis für die enorme Verdünnung, in der sich Spectralreactionen kenntlich machen.***)

Man erkennt aus Vergleich Curve 1 und 3, dass bei Vertretung des Wasserstoffs durch Brom eine ganz bedeutende Verschiebung der Streifen nach Roth hin stattfindet. Diese

*) vergl. α in 3 und 5. Wir bemerken noch, dass der Gipfel der Curve 5 zu spitz ausgezogen ist.

**) Will man diese Verschiebungen mit dem Universalinstrument erkennen, so muss man stets die beiden zu vergleichenden Eosine gemeinschaftlich beobachten.

***) Bei dem ebenso schön fluorescirenden Chinolinroth (s. § 226) bedarf man einer zehnmal stärkeren Concentration, um unter gedachten Umständen die Fluorescenz und Absorption noch zu bemerken.

Verschiebung in Wellenlängendifferenzen ausgedrückt ist nach Krüss der Quantität der eingetretenen Bromatome proportional.

So liegt der Hauptstreif

des Fluorescëins im Wasser nach K. bei λ 494
„ Dibromfluoresceins „ „ „ „ λ 504,8 Differenz 10,4
„ Tetrabromfluoresceins „ „ „ „ λ 515,9 „ 11,1

wonach Krüss schliesst, dass für Eintritt von je einem Bromatom die Wellenlängen (im Wasser beobachtet) um 5,45 wachsen. Die Streifen des Dibromfluorescein liegen demnach zwischen denen des Eosins und Uranins. Der Charakter des Spectrums ist derselbe wie in Curve 3.

Reines Dichlorfluoresceinmononatrium (Aureosin) von Meister, Lucius und Brüning von schön gelber Farbe fluorescirt prachtvoll gelbgrün und gab in Alkohol zwei verwaschene Streifen von gleicher Breite und Stärke, etwas mehr nach Roth hin liegend als die Fluorescëinstreifen. Streif α lag zwischen λ 490—500 (Curve 2).

Ganz anders wird die Reaction, wenn man die Eosine ansäuert, ihre Farbe wird dann gelb. Die Fluorescenz hört auf und die Absorption wird erheblich geschwächt, so dass man concentrirtere Lösungen anwenden muss, um die Absorptionsstreifen zu sehen. Reines Eosin giebt dann im Amylalkohol 2 Streifen, x und y, einen links von b, den andern links von F (Curve 4 unter der Linie).

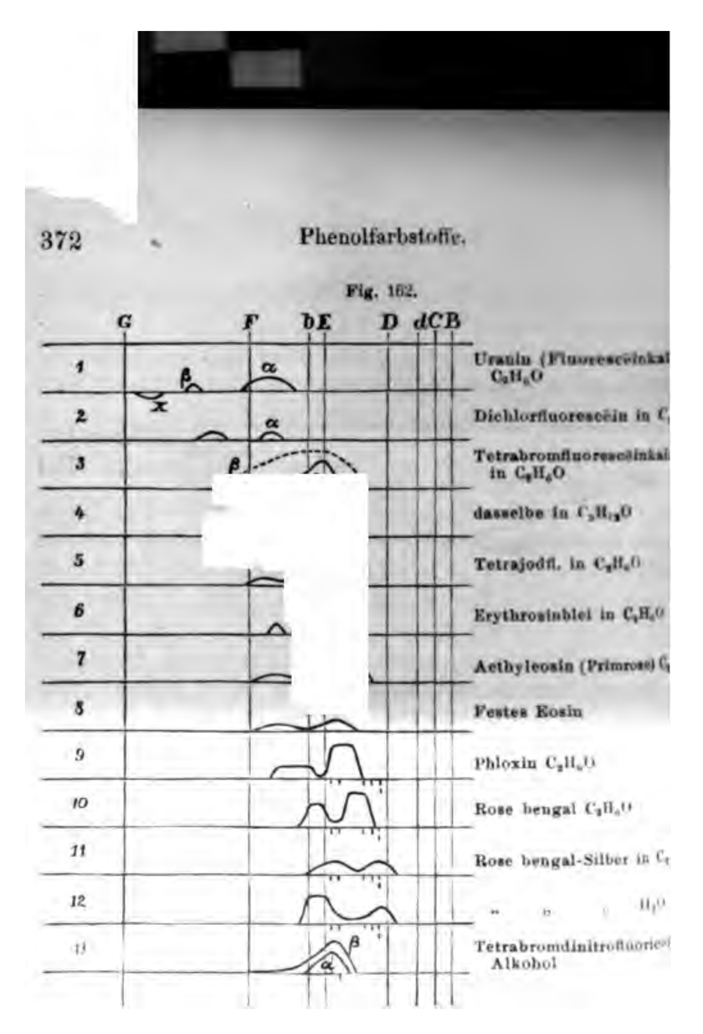
Uranin, angesäuert, giebt im Alkohol einen Streif bei G, dessen Mitte nach Verfasser auf λ 445,5 liegt (Curve 1).

Pyrosin (Dijodfluorescëin) schön gelb fluorescirend, hat den Eosintypus; in Alkohol zeigt es das Maximum von Streif α auf λ 530; im Wasser liegt Maximum von α auf b, der zweite Streif in H_2O ist undeutlich. Angesäuert erscheinen die dem sauren Eosin analogen Streifen (ähnlich x y No. 4) links dicht an b und F liegend.

Nitroeosine zeigen den Charakter der Eosine weniger gut; sie zeigen den Hauptstreifen unscharf und verschwommen, den zweiten Streif nicht.*)

*) Aehnliches bemerkt man beim Nitro-Indigo.

Fig. 162.



Der Eintritt der Nitrogruppe verschiebt den Streifen nicht nach Roth, sondern in H_2O nach Violett hin zwar für jedes Molekül NO_2 um 1,3 Wellenlängeneinh (Krüss).*)

*) In Alkohol ist es anders, hier erscheint der Strei Nitrokörper nach Roth hin verschoben. Wir geben nachste die Uebersichtstabelle über Stellung der Eosinstreifen nach (hardt Krüss in den verschiedenen Derivaten und Lösungsm und fügen auch dessen Beobachtungen an Rosolsäure bei. Kı nur Versuche mit Brom-, Amido- und Nitroderivaten gemacl

Derselbe erklärt, dass die Einführung von Methyl, methyl, Aethyl, Brom an die Stelle eines Atomes Wasserstoi Benzolkernes oder der Seitenkette eine Verschiebung der Al

Verfasser verglich Tetrajodfluoresceïn, Dijodfluorescein und Uranin in Alkohol und fand die Lage der Maxima

tionen gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums, die Einführung einer Amido- oder Nitrogruppe aber das Gegentheil bewirkt. (Ausnahmen s. o.)

Verbindung	in Chloroform	in conc. Schwefelsäure	in Wasser	in Wasser unter Zusatz eines Alkali	in Alkohol	in Alkohol unter Zusatz eines Alkali
Fluoresceïn	—	—	—	494.0	488.4	480.8
Dibromfluoresceïn	—	—	502.4	504.8	506.4 476.7	509.4
Tetrabromfluoresceïn	—	—	—	515.9	515.0 488.4	525.1 491.4
Salze der Alkalien und alkalischen Erden des Tetrabromfluoresceïns	—	—	516.0	—	525.1 491.5	—
Salze der Schwermetalle des Tetrabromfluoresceïns	—	—	509.4	—	521.5 489.0	—
Tetranitrofluoresceïn	—	—	489.0	489.0	523.8	500.4
Dibromdinitrofluoresceïn	—	—	502.0	502.0	515.0 485.4	512.3
Monomethyltetrabromfluoresceïn	—	—	—	—	515.9 488.4	531.4 496.8
Monoäthyltetrabromfluoresceïn	—	—	—	—	516.7 489.0	536.5 500.0
Rosolsäure	—	—	—	543.3	ohne Streifen	569.4
Tetrabromrosolsäure	—	—	—	566.4	"	576.9

Für die Lage der Dunkelheitsmaxima einiger Verbindungen ergeben sich dann durch Rechnung folgende Werthe:

	Berechnet	Durch Beobachtung gefunden
Fluoresceïn	—	494.0
Dibromfluoresceïn	504.9	504.8
Tetrabromfluoresceïn	515.8	515.9
Tetranitrofluoresceïn	488.8	489.0
Dibromdinitrofluoresceïn	502.2	502.0

der Hauptstreifen auf 535, 518, 500. Dieses entspricht einer Verschiebung von 9 Wellenlängeneinheiten per Atom Jod. Letzteres verschiebt somit stärker als Brom.

Festes Eosin in feinen Beschlägen (erhalten durch Eintrocknen alkoholischer Eosinlösungen) zeigt zwar ein Spectrum mit 2 Streifen, die aber sehr merklich weniger intensiv und viel verschwommener sind als Eosinstreifen (Curve 8).

Der Verfasser hat noch folgende Absorptionsspectren bestimmt:

Phloxin (Tetrabromdichlorfluoresceinkalium)
Rose bengal (Tetrajoddichlorfluoresceinkalium)
Tetrabromdichlorfluoresceinsilber
} in Alkohol resp. Wasser.

In diesen Körpern sind in dem Phtalsäurerest 2 Atome Wasserstoff durch Chlor vertreten, in dem Resorcinrest 4 Atome Wasserstoff durch Brom oder Jod. Die Spectra zeigen noch den Eosincharakter s. Fig. 162 Curve 9, 10, 11, 12*); aber die Streifen sind sehr erheblich nach Roth hin verschoben und zwar um so stärker, je mehr Wasserstoffatome vertreten sind.**) Man erkennt wiederum wie Jod eine stärkere Verschiebung bewirkt als Brom (im vorliegenden Fall am besten an der rechten schärferen Seite merkbar).

Der zweite Streif ist bei Rose bengal auffallend stärker als bei Phloxin (vergl. 9 und 10). Zusatz von Silberlösung mindert die Absorption und verändert dieselbe auch qualitativ, indem an Stelle der beiden starken Streifen (Curve 10) zwei verschwommene noch weiter nach Roth verschobene auftreten. Sehr auffallend ist hier die Differenz zwischen wässriger und alkoholischer Lösung (vergl. 11 und 12).

Phloxin fluorescirt stark, Rose bengal dagegen schwach. Vergleicht man damit das analoge Verhalten von Jod- und Brom-Eosin, so kommt man zu dem Schluss, dass die Fluorescenz bei den jodirten Producten schwächer ist.

---

*) Verfasser verdankt reine Materialien zu diesen Versuchen der Firma Meister, Lucius, Brüning & Co.

**) Es sind unter den Horizontalen in Fig. 162 noch einige feine Fraunhofer-Linien markirt, die mit Taschenspectroskop leicht kennbar sind und die auch schon Dr v. Lepel benutzt hat. Es sind bei D λ 578 (Wasserstreif δ, unscharf), 570,5, 560; bei E 532,5, 540,5.

Herr Dr. Witt setzte ferner den Verfasser in den Stand, gende völlig reine Materialien zu untersuchen:

	In Wasser + KHO Maximum der Abs. bei
Tetrachlorfluorescein (in der Phtalsäure chlorirt)	508
Tetrachlortetrabromfluorescein . .	537
Tetrachlortetrajodfluorescein . .	548

Ein von Dr. Martius dem Verfasser geliefertes Benzyl-uorescein verhält sich dem Uranin ähnlich, sein Haupt-reif erscheint gegen Uranin etwas nach Roth verschoben.

Primrose (Aethyläther des Eosins), derselben Quelle igt die Eosinstreifen (Curve 7) merklich nach Roth gerückt. bei ist der zweite Streif viel ausgeprägter als bei Eosin (3).

Tetrabromdinitrofluorescein (Reinheit nicht her) zeigte dem Verfasser keine Fluorescenz in Alkohol d nur einen Absorptionsstreif, Maximum auf 532,5.

Bei stärkeren Lösungen erschien auch ein schwacher hatten links nach F hin (siehe Curve 13, a verdünnt, b conc.).

Reines Tribrommononitrofluorescein von Meister, ıcius und Brüning zeigt dasselbe Spectrum, aber mit merk-her Fluorescenz.

Die Untersuchungen über Verschiebung der Spectral-reifen in Substitutionsproducten sind noch nicht abgeschlossen, rsprechen aber Resultate, die zu einem allgemeinen Gesetze hren werden. Zu bemerken ist, dass die Stelle des Maximums r Absorption nicht immer scharf zu bestimmen ist, weil anche Streifen in ihrer ganzen Breite eine ziemlich gleich arke Absorption aufweisen. Man nimmt dann die Mitte der reifen als die zu bestimmende Stelle an.

Sämmtliche Eosine werden durch Zusatz von Säure ähnlich rändert wie das gewöhnliche Eosin (s. Curve 4 unter der Linie), h. die Eosinsäure wird frei gemacht und offenbart sich dann rch ein ganz andres Spectrum mit sehr erheblich nach Blau gerückten Absorptionsstreifen! Die Lage derselben ist ebenso riabel wie die der Eosinsalze. Genaue Messungen fehlen noch. mmtliche Eosine sind lichtempfindlich und besitzen in ausge-chnetem Grade die Eigenschaft, Bromsilber und Chlorsilber für jenigen Strahlen empfindlich zu machen, welche sie absorbiren.

In erster Linie gilt dieses für das vom Verfasser empfohlene ythrosinsilber, das für die Herstellung farbenempfindlicher photo-

graphischer Gelatineplatten eine ganz bedeutende Rolle spielt. Auf Gelatineplatten scheint Erythrosin, auf Collodiumplatten Eosin von grösserer Wirkung zu sein.*)

§ **236. Die Erkennung der Eosine** ist nicht schwierig. Von der Faser lassen sie sich durch Kochen mit Alkohol (event. unter Säurezusatz) trennen. Das dadurch frei werdende saure Eosin wird mit Amylalkohol ausgeschüttelt und mit einem Tropfen Ammon versetzt, dadurch wird es zu einem Salze, das die oben beschriebenen optischen Reactionen zeigt. Wendet man starkes Licht an, so kann man auf mit Eosin gefärbter Wolle und gefärbtem Papier die Absorptionsstreifen im reflektirten Licht erkennen.

§ **237. Gallein** (durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol auf 200° erhalten, $C_{20}H_{10}O_7$), ist ähnlich dem Eosin eine schwache Säure, die sich in alkalischer Lösung rasch verändert, in NH_3 violett löslich ist; in Wasser schwer, leichter in Alkohol. Seine Verbindung mit Na, das Mononatriumgallein, erhielt Verfasser von Meister, Lucius & Brüning. Es erwies sich in Alkohol unlöslich, in H_2O mit Fuchsinfarbe löslich. Im Spectrum gab es einen verschwommenen Schatten zwischen F und D. Maximum E $^1/_3$ D. Mit Säure wurde die Lösung gelb unter einseitiger Absorption. NH_3 stellt die Farbe wieder her.

§ **238. Coerulein** ($C_{20}H_8O_6$) entsteht durch Erwärmen des vorigen mit SO_4H_2; es löst sich wenig in Wasser und Alkohol, besser in Essigsäure und zwar mit grüner Farbe und mit charakteristischer Absorption im Roth.

§ **239. Resorcin mit Rohrzucker** und HCl erhitzt gab dem Verfasser feurig rothe Farbstoffe, die mit NH_3 gelb werden, bei starker Verdünnung mit Wasser Streif auf b E zeigen und mit Amylalkohol ausgeschüttelt ähnlich Eosin absorbiren, nur nicht so intensiv.

III. Azofarbstoffe.

§ **240. Allgemeines.** Die Azofarbstoffe entstehen durch Wirkung von Ammoniak oder Phenolen auf Diazoverbindungen. Letztere erhält man durch Wirkung von HNO_2 auf primäre Amine, z. B.

$$\underset{\text{(salpetersaures Anilin)}}{C_6H_5NH_2NHO_3} + HNO_2 = \underset{\text{(salpetersaures Diazobenzol)}}{C_6H_5-N=N.NO_3} + 2H_2O$$

*) S. Vogel, Photographie farbiger Gegenstände. Berlin bei Oppenheim. 1886.

In der Diazoverbindung ist die Gruppe —N=N— einer-
its durch ein Kohlenstoffatom, anderseits durch O, Cl, Br, J gesättigt.
Bei den einfachen Azoverbindungen enthält die Gruppe
N—N— auf beiden Seiten Kohlenstoffverbindungen, z. B. Azo-
enzol $C_6H_5N=NC_6H_5$.

Aus diesen entstehen: $C_6H_5N = NC_6H_4NH_2$ (Amidoazo-
enzol: Anilingelb);

$C_6H_5N = NC_6H_3(NH_2)_2$ Diamidoazobenzol, dessen HCl-Salz
as Chrysoidin (Witt) ist.

Landauer hat nachfolgende Azofarbstoffe spectroskopisch
eprüft:

I. 1) Amidoazobenzol, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_4 . NH_2\\C_6H_5\end{array}\right.$, zeigt einseitige Absorption der blauen Seite (s. Fig. 163 Curve a; mit HCl-Streif auf F b siehe Curve b);

2) Dimethylamidoazobenzol, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_4 . N(CH_3)_2\\C_6H_5\end{array}\right.$, zeigt dieselbe Absorption wie No. 1, mit HCl Curve c;

3) Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_4 . N(CH_3)_2\\C_6H_4 . SO_3H\end{array}\right.$, giebt Spectrum ähnlich Curve a, mit HCl Spectrum ähnlich Curve c;

4) Diamidoazobenzol (Witt's Chrysoïdin), $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_3 . (NH_2)_2\\C_6H_5\end{array}\right.$, absorbirt einseitig wie Curve a; mit HCl wird die einseitige Absorption intensiver;

5) Diamidoazobenzolsulfosäure, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_3 . (NH_2)_2\\C_6H_4 . SO_3H\end{array}\right.$, verhält sich wie 4;

6) Triamidoazobenzol, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_3 . (NH_2)_2\\C_6H_4 . NH_2\end{array}\right.$, verhält sich wie 4;

7) Amidoazonaphtalin, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_{10}H_6 . NH_2\\C_{10}H_7\end{array}\right.$, verhält sich ohne HCl wie 1, mit HCl giebt es Spectrum Curve d.

II. 8) Azobenzol-Diamidotoluol, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_5\\C_6H_2 . CH_3 . (NH_2)_2\end{array}\right.$;

9) o-Azotoluol-Diamidobenzol, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_4 . \overset{o}{C}H_3\\C_6H_3 . (NH_2)_2\end{array}\right.$;

10) o-Azotoluol-Diamidotoluol, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_4 . \overset{o}{C}H_3\\C_6H_2 . CH_3 . (NH_2)_2\end{array}\right.$;

11) p-Azotoluol-Diamidobenzol, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_4 . \overset{p}{C}H_3\\C_6H_3 . (NH_2)_2\end{array}\right.$;

12) p-Azotoluol-Diamidotoluol, $N_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_4 . \overset{p}{C}H_3\\C_6H_2 . CH_3 . (NH_2)_2\end{array}\right.$,

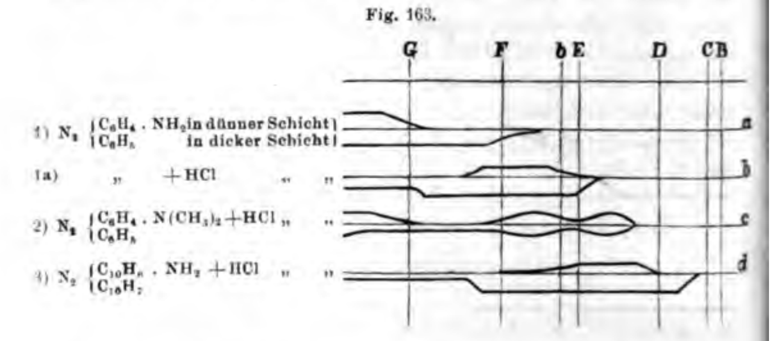
8 bis 12 verhalten sich analog 4. Die einseitige Absorption wird mit HCl intensiver.

Der spectroskopischen Untersuchung dieser Farbstoffe ist ein besonderes Interesse dadurch verliehen, dass die Klasse der Chrysoïdine*) die erste ist, in der es gelungen, Körper irgend welcher Schattirung vom Blassgelb bis zum Roth willkürlich darzustellen und nicht minder dadurch, dass die genannten zwölf Verbindungen einer Gruppe eine seltene Auswahl von den verschiedensten Abstufungen in der chemischen Constitution darbieten.

Die Chrysoïdine sind, wie bekannt, Verbindungen von ausgeprägtem basischen Charakter, welche mit einem Molekül Säure beständige Salze bilden, die sich leicht lösen und dann auf Zusatz von überschüssiger Säure in zweifach saure Salze von rother Farbe übergehen. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung einiger von diesen Körpern als Indicatoren.

Landauer's Untersuchung geschah in der Weise, dass die Substanz in Alkohol gelöst (die Sulfosäuren in Wasser) und die Lösung soweit verdünnt wurde, dass bei Benutzung eines

Fig. 163.



Bunsen'schen Hohlprismas**) die dünnste Schicht eine schwache Absorption erkennen liess. Es wurden dann

*) Witt, Berichte der D. chem. G. X, 655 u. ff.

**) Dieses schmale Hohlprisma mit kleinem brechenden Winkel gewährt die Möglichkeit, dicke und dünne Schichten derselben Lösung neben einander beobachten zu können, ohne verdünnen zu müssen. Wir führen es hier beiläufig an.

4—6 verschieden dicke Schichten beobachtet, darauf wurde Salzsäure zugesetzt und von Neuem untersucht. Von den erhaltenen Zeichnungen wurden für die Figur 163 jedesmal zwei ausgewählt, zur Veranschaulichung der Absorption einer dünnen (über der Linie) und dicken Schicht (unter der Linie).

Es geht aus der Untersuchung hervor, dass alle Körper ziemlich gleichmässig die blauen Strahlen absorbiren und dass in demselben Maasse wie durch Einwirkung von Säure mehr ins Rothe gehende Lösungen entstehen, die Absorption mehr auf den grünen Theil des Spectrums übergeht. Ein bemerkenswerther Unterschied unter den verschiedenen Chrysoïdinen liess sich durch das Spectroskop nicht nachweisen. Auffallend ist, dass bei den Verbindungen (2 und 3) in deren Amidogruppe der Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, nach Zusatz von Säure ein Spectrum beobachtet wurde, das sich wesentlich von den übrigen Spectra unterscheidet.

Neuerdings setzte Herr Dr. G. Schultz den Verfasser in den Stand, an einer Reihe von ausgewählten Azofarbstoffen, deren Reinheit garantirt ist, eine Untersuchung auszuführen, die mancherlei interessante Beziehungen ergeben hat, insofern als sich dabei herausstellte, dass nicht nur die Substitution, sondern auch die Stellung der eintretenden Atome oder Moleküle auf die Lage der Streifen im Spectrum wirkt. Die versuchten Azofarbstoffe waren folgende*):

	Combinirt mit		
	β-Naphtolsulfosäure B	β-Naphtolsulfosäure S	β-Naphtoldisulfosäure R
Diazobenzol	No. 1	No. 2	No. 3
o-Diazotoluol	No 4	No. 5	No. 6
p-Diazotoluol	No. 7	No. 8	No. 9

Sämmtliche Säuren gebunden an Natron.

*) Von diesen Farbstoffen sind im Handel: No. 2 (Ponceau 4 G B oder Croceïnscharlach), No. 3 (Ponceau 2 G), No. 5 und 8 (Scharlach G, T), No. 6 und 9 (Ponceau R, T). 1, 4 und 7 sind nicht im Handel.

In dieser Gruppe sind vertreten einerseits Isomere, wie 1 und 2, ferner 4, 5, 7 und 8, andererseits Homologe, wie 1 und 4 bez. 7, ferner 2 und 5 bez. 8, endlich 3 und 6 bez. 9, welche sich nur durch eine Methylgruppe unterscheiden, ferner No. 3, 6, 9, welche durch Eintritt einer neuen Sulfogruppe in No. 2, 6, 8 entstanden sind. Ausserdem liegen hier in 4 und 7, 5 und 8, 6 und 9 Körper in der Ortho- bez. in der Parastellung vor.

Es handelte sich nunmehr darum, festzustellen, in wie weit diese Unterschiede sich spectroskopisch documentiren. Solche Versuche können selbstverständlich nur dann Erfolg versprechen, wenn die qu. Körper charakteristische Spectra zeigen. Diese Bedingung trifft nicht immer zu. Nun ist es aus Verfassers Untersuchungen über die Wandlungen der Spectra ein und desselben Stoffes bekannt, dass derselbe Körper je nach dem Lösungsmittel verschiedene Spectra geben kann, von denen bald das eine, bald das andere charakteristischer erscheint.*) Man kann demnach dasjenige Lösungsmittel heraussuchen, welches dem angegebenen Zwecke am besten entspricht. Durch Vorproben ergab sich, dass die Farbstoffe sich in Alkohol schwieriger, in Schwefelsäure leichter lösen und dass sie bei hinreichender Verdünnung ähnliche Spectra liefern, welche bei allen Körpern aus zwei Streifen im Grün bez. Blaugrün bestehen (vergl. Fig. 164 und 165). Diese Streifen erscheinen aber in den Schwefelsäurelösungen mit viel grösserer Deutlichkeit, als in den Alkohollösungen. Hier fliessen sie öfter zu einem Streifen zusammen (vergl. Fig. 165 No. 2 und 3); oder der zweite Streif erscheint nur undeutlich (vergl. Fig. 165 No. 1, 4 und 7).

Ferner zeigen die Streifen in beiderlei Lösungen desselben Körpers auffallende Lagendifferenzen und zwar der Art, dass in der Schwefelsäurelösung die Streifen erheblich weiter nach Gelb hin liegen als in der Alkohollösung. Diese Verschiebung entspricht den Kundt'schen Erfahrungen (s. § 77).

In dieser Streifenverschiebung herrscht aber keine Regelmässigkeit; so betrug die Differenz der Wellenlängen der Stellen grösster Dunkelheit zwischen den analogen Streifen in der

*) s. § 77; ferner Ber. d. D. chem. Ges. 1878 S. 913.

Spectra der Schwefelsäurelösungen.

Fig. 164.

No.	Charakter der Streifen	Relative Intensität der Streifen	Relative Breite der Streifen	Wellenlänge vom β in MM*)	Zusammensetzung
1	2 in einander verschwimmende Streifen	$\alpha > \beta$	$\alpha > \beta$	522	β Naphtolsulfosäure B + Diazobenzol
4	d d	d	d	532,5	„ „ „ + o-Diazotoluol
7	weniger verschwommen als 1 und 4	$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	536	„ „ „ + p- „
2	wie No. 1	$\alpha > \beta$	$\alpha > \beta$	526,5	„ „ S + Diazobenzol
5	weniger verschwommen wie 2	$\alpha = \beta$	$\alpha > \beta$	536,5	„ „ „ + o-Diazotoluol
8	Zwischenraum klar	$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	540,5	„ „ „ + p- „
3	wenig verschwommen	$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	528	β-Naphtoldisulfosäure R + Diazobenzol
6	Zwischenraum klar	$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	538—39	„ „ „ + o-Diazotoluol
9	Zwischenraum klar	$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	542—43	„ „ „ + p- „

*) Milliontel Millimeter.

Alkohol- und Schwefelsäurelösung bei Farbstoff No. 1 Streif β 19MM (Milliontel Millimeter), bei No. 4 β 22MM, bei No. 7 β 24MM, bei No. 5 β und No. 8 β 13MM, bei No. 6 β und No. 9 β nahe 10MM.

Interessanter aber als diese Daten sind die Beziehungen, welche sich durch Vergleichung der Lage der Spectralstreifen, namentlich der Schwefelsäurelösungen mit der Zusammensetzung bez. Structur der gelösten Körper ergeben. Das Spectrum blieb hier bei allen Körpern zweistreifig.

Bei den Schwefelsäurelösungen konnte auch mit ziemlicher Sicherheit die Stelle des Maximums der Intensität, namentlich des zweiten mit β bezeichneten Streifens, der in der Nähe der charakteristischen Sonnenlinien des Vergleichsspectrums liegt, bestimmt werden und dadurch gewann man einen Einblick über den Einfluss der Constitution auf die Lage der Streifen und deren Charakter.

Das Resultat ist übersichtlich in der Tabelle niedergelegt, die zur Erläuterung der beigedruckten Figurentafeln dient.

Es ergeben sich daraus nachstehende Folgerungen:

1) Durch Eintritt einer Methylgruppe in das Diazobenzol werden die Streifen nach Roth hin verschoben und zwar stärker beim Eintritt in die o-Stellung als in die p-Stellung.

2) Diese Streifenverschiebung entspricht für den Streif β einem Wellenlängenzuwachs von 10MM (Milliontel Millimeter) bei Eintritt des Methyls in die o-Stellung und von 14MM beim Eintritt in die p-Stellung.

3) Der Eintritt von β-Naphtolsulfosäure S oder β-Naphtoldisulfosäure R an Stelle von β-Naphtolsulfosäure B hat ebenfalls eine Streifenverschiebung und dem entsprechend einen Wellenlängenzuwachs zur Folge, der bei β-Naphtolsulfosäure S 4MM.5, bei β-Naphtoldisulfosäure R 6MM beträgt.

4. Beim Eintritt von Methyl wird der Zwischenraum zwischen den beiden Streifen heller, und die Streifen nähern sich mehr der Gleichheit sowohl in der Intensität als auch in der Breite. In der p-Stellung tritt dieses besser hervor als in der o-Stellung. Vergl. 1, 4, 7; 2, 5, 8; 3, 6, 9.

Aehnlich wirkt auch der Eintritt von β-Naphtolsäure S

Fig. 165.

Spectra der Alkohollösungen.

No.	Charakter der Streifen	Relative Breite der Streifen	Relative Intensität der Streifen	Wellenlänge von β
1	Zweitheilung schwer kennbar	$\alpha < \beta$	$\alpha < \beta$	503
4	d d	d	d	510
7	d d	d	d	512
2	breiter verwaschener Streif	—	—	unsicher
5	2 deutliche Streifen	$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	523
8	d d	$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	527
3	breiter verwaschener Streif	—	—	unsicher
6	2 deutliche Streifen	$\alpha = \beta$	$\alpha = \beta$	530
9	d d	d	d	533

oder β-Naphtoldisulfosäure R an Stelle von β-Naphtolsulfosäure B auf den Charakter der Streifen. (Vergl. 1 und 3, 4 und 5.)

Zur Vermeidung von Missverständnissen ist ausdrücklich zu bemerken, dass die angegebenen Resultate nur für die Schwefelsäurelösungen der gedachten Farbstoffe gelten.

Wie sich die Verhältnisse bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel ändern, ist schon oben betont worden. Ausführlicheres geht aus umstehender Tabelle nebst Figur hervor, in welcher das spectrale Verhalten der Farbstoffe in Alkohollösung in ähnlicher Weise wie oben eingetragen ist.

Ferner sei noch erwähnt:

Azoblau, das Natronsalz der o-Tolidin-disazo-α-naphtolmonosulfosäure; schwer in Alkohol, leicht in H_2O löslich. Absorption: wenig intensiver Schatten von D bis E; bei stärkeren Lösungen bis F. Aehnlich verhält sich die Lösung in Alkohol, doch ist dann das Maximum näher an D. Mit HCl unverändert; mit NH_3 violett werdend unter Verrückung des Maximums nach b.

IV. Indigo.

§ **241.** Durch Baeyer's Entdeckung 1880 ist Indigo in die Reihe der künstlichen Farbstoffe eingefügt worden.

Ausgangspunkt zur Darstellung desselben ist die Orthonitrozimmtsäure $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{-NO_2}{-CH} = CHCOOH$, die in Dibromid übergeführt und mit alkoholischem Kali gekocht die Orthonitrophenylpropiolsäure, welche durch Reduction Indigblau liefert:

$$\underset{\text{Propiolsäure}}{2\,C_9H_5(NO_2)O_2} + 2\,H_2 = \underset{\text{Indigo}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2\,CO_2 + 2\,HO$$

Unter Umständen entsteht hierbei auch Indoin, ebenfalls ein blauer Körper, der unseres Wissens spectroskopisch noch nicht untersucht ist.

Das Indigblau bildet mit rauchender SO_4H_2 leicht Sulfosäuren, so die einbasische Monosulfosäure $C_{16}H_9N_2O_2SO_3H$, die mit Alkalien blaue, in Wasser lösliche Salze bildet (Indigotin) und die Indigodisulfosäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$.

Indigo ist in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren unlöslich, dagegen löslich in Chloroform, heissem Amylalkohol, Benzol etc.

Die Lösung in heissem Amylalkohol absorbirt einseitig von G ab links und zeigt einen Absorptionsstreif zwischen d und D*). Genau dieselbe Reaction giebt das Indigotin in wässriger Lösung. Beim Abkühlen der Amyl-Lösung wird der Streif verwaschener, die Lösung trübt sich. Von concentrirter englischer Schwefelsäure wird Indigo theilweise unter Blaufärbung aufgenommen.

Die Lösung absorbirt zweiseitig ähnlich $CuSO_4$ und zeigt den oben erwähnten Absorptionsstreif im Roth nicht. Indiggefärbte Zeuge geben in englischer Schwefelsäure ihr Indigblau unter gleicher Reaction ab.

Indigotin in H_2O gelöst geht nicht in Amylalkohol über; setzt man aber ein Paar Tropfen SO_4H_2 zu, so erfolgt der Uebergang vollständig.

Zusatz von HCl bewirkt eine noch raschere Aufnahme des Farbstoffs durch Amylalkohol. Diese Amylindigolösung zeigt verdünnt den Streif d D in ausgezeichneter Weise.

Indigotin mit Ueberschuss von concentrirter SO_4H_2 längere Zeit macerirt, giebt eine mehr violettblaue Lösung, die den Streif d D nicht zeigt, sondern zweiseitig ähnlich $CuSO_4$ absorbirt. Auch beim Verdünnen mit H_2O bleibt diese Erscheinung, die Lösung absorbirt dann hauptsächlich einseitig roth bis C und trübt die übrigen Farben.

Setzt man ein wenig $CuSO_4$ zu neutraler Indigotinlösung, so verändert sich die Absorption auffällig, der helle rothe Streif rechts von D verschwindet und die Absorption wird einseitig. Setzt man freie SO_4H_2 hinzu, so kehrt die ursprüngliche Absorption zurück.

Indigo ist sublimirbar und giebt einen violetten Dampf, der nach Verf. einen breiten Schatten ohne Linien im Grün zwischen D und F liefert, Maximum auf λ 540. Fester Indigo in feiner Lage zeigt dagegen im Grün und Blaugrün die grösste Durchsichtigkeit. (Ber. Berl. Acad 20. Mai 78).

---

*) Der Streifen setzt mit λ 630 scharf ein und nimmt von λ 590 bis 570 langsam ab.

Um Indigo auf Zeuge zu erkennen, kann man dieselben mit rauchender SO_4H_2 behandeln, wodurch die Faser- und viele andere Stoffe, aber nicht der Indigo zerstört wird und mit Wasser verdünnen. Die gelöste Indigsulfosäure kann mit Amylalkohol ausgezogen werden. Krüss giebt über die Lage der Streifen im Indigo und seinen Derivaten folgende Tabelle, welche ähnliche Beziehungen ergiebt wie Eosin und seine Derivate:

Verbindung	in Chloroform	in conc. Schwefelsäure	in Wasser	in Wasser unter Zusatz eines Alkali	in Alkohol	in Alkohol unter Zusatz eines Alkali
Indigo.	604.8	605.1	—	—	—	—
m-Methylindigo	619.7	—	—	—	—	—
m-Oxymethylindigo . .	650.8	—	—	—	—	—
Aethylindigo	652.6	—	—	—	—	—
Indigodicarbonsäure .	—	ohne Streifen	—	648.8	—	—
Monobromindigo . . .	606.3	—	—	—	—	—
Dibromindigo	623.0	—	—	—	—	—
Nitroindigo.	585.5	—	—	—	—	—
Amidoindigo	—	588.9	—	—	—	—
Dibromamidoindigo . .	—	585.1	—	—	—	—

Ueber die Reaction der durch Kochen des Indigotins mit Kali entstehenden Purpurschwefelsäure siehe das Capitel Blut.

V. Anthracen - Farbstoffe.

Aus Anthracen (s. o.) $C_{14}H_{10}$ entsteht bekanntlich Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$, aus diesem ergeben sich: Oxyanthrachinon $C_{14}H_7(O_2)OH$, Dioxyanthrachinon $C_{14}H_6(O_2)(OH)_2$ (Alizarin), Trioxyanthrachinon $C_{14}H_5(O_2)(OH)_3$ (Purpurin).

Die beiden letztgedachten Körper sind die wichtigsten; neben ihnen existiren eine ganze Anzahl (bei Alizarin 10) mögliche Isomere.

Am bekanntesten sind neben Alizarin (Structur 1, 2) das Chinizarin (Structur 1, 4) und Purpuroxyanthin (1, 3).

Neben Purpurin sind die Isomeren Flavopurpurin, Iso- oder Anthrapurpurin und Oxychrysazin zu nennen; Purpuroxanthin giebt schon durch Oxydation an der Luft Purpurin.

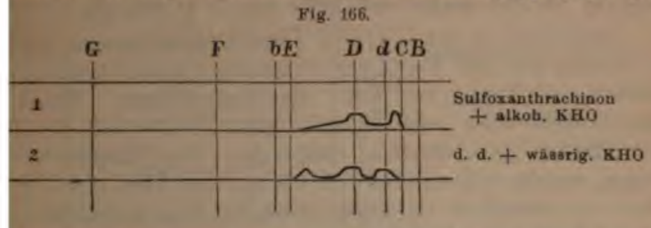
Nach Liebermann besitzen nur diejenigen Oxyanthrachinone rbstoffnatur, in welchen zwei der eingetretenen Hydroxylgruppen eselbe Stellung zu einander besitzen, wie im Alizarin (Structur 1, 2).

Von Derivaten sind hervorzuheben:

β-Nitroalizarin $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H(NO_2)(OH)_2$ (1, 2, 3) kannt als Alizarinorange und das Alizarinblau $C_{17}H_9NO_4$ rch Einwirkung von Glycerin und SO_4H_2 auf Alizarinorange wonnen.

§ 242. **Oxyanthrachinon.** Der oben erwähnten Reihenlge nach beginnen wir mit einem Abkömmling des Oxyanthrainons, der Oxyanthrachinonmonosulfosäure ($C_{14}H_7O_2SO_3H$).

Fig. 166.



Perkins führt an, dass dieselbe mit wässrigem Kali löst, ein Spectrum gebe, was dem des Alizarins äusserst nlich ist (Curve 2), dagegen mit alkoholischem Kali den itten Streifen bei E nicht zeigt. Nach Perkins' Zeichnung nd die Lagen der Streifen von diesem Körper und Alizarin cht ganz identisch (vergl. Fig. 166 Curve 1 und Fig. 167 Curve 4).

§ 243. **Alizarin** existirt im Handel jetzt in zwei Formen: s natürliches und künstliches; ersteres wird aus der Krappurzel dargestellt, letzteres ist Kunstproduct. Beide sind mehr er weniger unrein; das natürliche enthält immer etwas urpurin, ebenfalls ein Bestandtheil der Krappwurzel, vielleicht ch noch andere in der Krappwurzel vorkommende Farbstoffe.

Das künstliche käufliche Alizarin ist entweder blaustichig (Zeichen V) oder gelbstichig (Zeichen G). Ersteres thält vorzugsweise Alizarin (s. o.), letzteres daneben noch nthra- und Flavopurpurin.

In Wasser lösen sich die Farbstoffe beim Kochen in eringer Menge auf, etwas leichter in Alkohol, der sich damit elblich färbt, ebenso in Aether.

Die Lösung des künstlichen Alizarin giebt für sich

keine Streifen, sondern nur eine Auslöschung von Violett bis Grün, um so weiter nach D gehend, je concentrirter die Lösung ist (Fig. 167 Curve 1). Beim Zusatz von NH_3 färbt sich die alkoholische Lösung schön roth, lässt jetzt Blau und Roth durch und zeigt einen nach F und D hin verwaschenen Absorptionsstreifen im Grün (Fig. 167 Curve 2). Concentrirt lässt die Lösung nur Roth und Orange durch.

Ganz anders verhält sich die wässrige [oder die mit H_2O verdünnte alkoholische] Lösung gegen NH_3 oder KHO: sie färbt sich tiefer roth-violett und giebt damit zwei verwaschene Streifen rechts und links von D (Curve 3).

Ammoniak, zu wässriger Alizarinlösung gesetzt, giebt die Streifen Fig. 167 No. 3 nur undeutlich; besser erscheinen dieselben bei Zusatz von Kali- oder Natronlauge. Man erkennt alsdann auch noch einen dritten Streifen auf E; die so erhaltenen drei Streifen entsprechen den Hauptalizarinstreifen, welche alkoholische Lösung mit KHO giebt, nur stehen sie sämmtlich ein wenig näher dem Blau (entsprechend Kundt's Gesetz) und sind viel weniger intensiv; namentlich ist der Streif links von d beträchtlich schwächer, als sein analoger im Spectrum des alkoholischen Alizarins + KHO.*)

Beide Reactionen sind **nicht charakteristisch. Eine ganz ausgezeichnete Spectralreaction erhält man aber, wenn man die ganz verdünnte Lösung des Alizarins in starkem Alkohol mit alkohol. Kali versetzt.**

Sie zeigt dann unter blaugrau-violetter Färbung charakteristische Streifen. Von diesen liegt der eine zwischen C und D an d (Fig. 167 Curve 4), der andere bei D, zusammenfallend mit dem atmosphärischen Streifen δ. **Dieses sind die Hauptstreifen.**

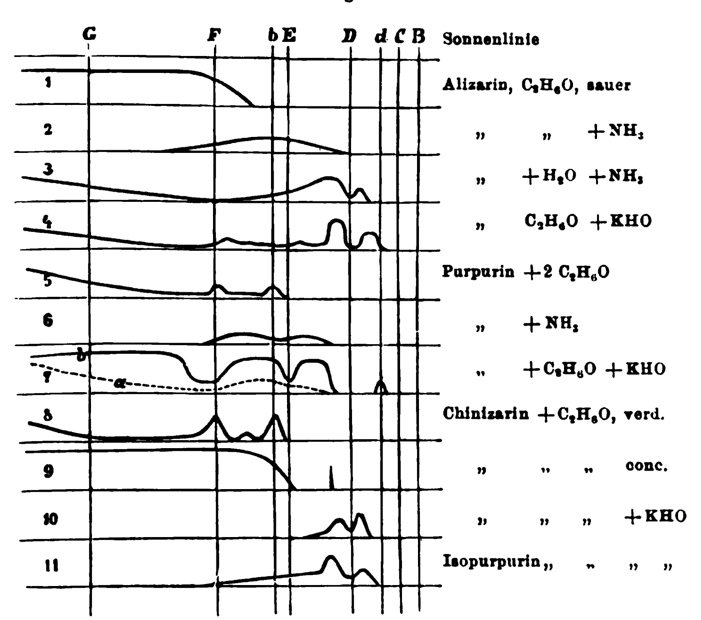
Weniger wichtig ist ein dritter Streif dicht bei E und ein vierter (Fig. 167 Curve 4) schwächerer bei F. Der dritte ist bei hinreichender Verdünnung leicht zu bemerken, schwerer der vierte.

---

*) Wir geben von diesen analytisch unwesentlichen Spectren wegen Mangel an Raum nur einige Zeichnungen, nicht alle.

Bekanntlich verflüchtigt sich Alizarin in der Hitze; der Dampf desselben giebt nach Verfasser continuirliche einseitige Absorption der blauen Seite. Gernez will dagegen Absorptionsstreifen gesehen haben (Compt. r. 74, 465). Reine Alizarinlösung mit Alaun versetzt, giebt keine Streifen, sondern nur eine mehr röthliche Färbung und eine Ausdehnung der Absorption (Curve 1) weiter nach Roth hin. Natürliches Alizarin fluorescirt mit Alaun gelblich und giebt die Purpurinstreifen (s.u.).

Fig. 167.



Um Alizarin auf Zeugstoffen zu erkennen, siedet man dieselben mit Wasser, dem man einige Tropfen HCl zugesetzt hat. Der Farbstoff geht alsdann in Lösung. Man lässt die Flüssigkeit erkalten und schüttelt sie dann mit $^1/_{10}$ ihres Volums Amylalkohol. Dieser nimmt den Farbstoff auf und schwimmt damit oben auf. Man pipettirt die alkoholische Lösung ab und betrachtet sie zunächst ohne Weiteres mit dem

dem Spectroskop, um zu sehen, ob sie Purpurinstreifen (s. u.) zeigt.

Nach der Prüfung auf Purpurin versetzt man mit alkoholischem Kali und prüft, eventuell nach Verdünnung mit Alkohol, auf die Streifen (Fig. 167 Curve 4).

Aus gefärbten Flüssigkeiten kann man Alizarin nach dem Ansäuren mit Amylalkohol extrahiren und nach Abpipettiren des letzteren durch Zusatz eines Tropfens concentrirter reiner KHO-Lösung in Alkohol erkennen.

§ 244. **Purpurin** in alkoholischer und ätherischer Lösung verdünnt, sieht ein wenig röther als Alizarin aus und zeigt im Gegensatz zu Alizarin schon für sich allein in alkoholischer Lösung*) sehr charakteristische Absorptionsstreifen, einen auf E b, einen auf F; in wässriger Lösung nur einen Schatten im Grün. NO_3H veranlasst keine Aenderung, nur färbt sich die Lösung heller gelb. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung brillant roth und zeigt verdünnt zwei verwaschene Streifen (Fig. 167 Curve 6). Die wässrige Lösung mit ein wenig NH_3 versetzt, giebt zwei Absorptionsstreifen rechts und links von E. Eine Spur Kalk oder eine merkliche Menge Salmiak bringen diese Streifen zwischen D und E zum Verschwinden. Grösste Reinheit der Gläser ist bei diesen Versuchen unerlässlich.

Mit KHO giebt alkoholische Purpurin-Lösung stark violette Farbe und eine starke Absorption des Dunkelblau, daneben zwei höchst intensive Streifen zwischen F und E und E und D und einen schwachen auf d (s. Fig. 167 Curve 7). Bei Verdünnung verschwindet der letzte Streifen und die Reaction erscheint dann ähnlich 6. Gleiche Streifen zeigt Alaun + Purpurin.

Purpurin wird aus wässrigen Lösungen leicht durch Aether und Amylalkohol extrahirt.**)

---

*) In wässriger schwach saurer Lösung erscheint von diesen Streifen nicht die Spur. Alkohol giebt sie auch bei saurer Reaction.

**) Stokes giebt an, dass Purpurin in Schwefelkohlenstoff gelöst 4 Streifen gebe (Journ. of the Ch. Soc. XII, p. 21). Verf. gelang es nicht, dieselben zu sehen. Derselbe erhielt in der Schwefelkohlenstofflösung eines völlig reinen sublimirten Purpurins, welches er Herrn Liebermann verdankt, nur die beiden Streifen

§ 245. Erkennung von Purpurin und Alizarin nebeneinander. Das natürliche Alizarin, welches fast immer purpurinhaltig ist, zeigt in alkoholischer Lösung schon ohne weiteren Zusatz Absorptionsstreifen, nämlich die des Purpurins (s. o.) und kann man darin das natürliche Alizarin von dem künstlichen, welches wohl nie Purpurin enthält, unterscheiden.

Reines Alizarin zeigt die Purpurinstreifen nicht, sowie überhaupt für sich allein keine ausgesprochenen Streifen. Es löscht nur die blaue Seite des Spectrums aus und die Absorption geht mehr oder weniger weit ins Grüne hinein. Streifen zeigen sich in der reinen alkoholischen Lösung, zu der man, um sie sauer zu halten, am besten einen Tropfen Eisessig setzt, nicht. Verdünnt man die Lösung mit Alkohol, so zieht sich die Absorption mehr nach dem Blau hin zurück. Hat man es aber mit natürlichen Alizarinpräparaten zu thun, so zeigen sich bei zweckmässiger Verdünnung mit Alkohol die Streifen des Purpurins, einer auf F und ein andrer auf E b (Fraunhofer) in ganz auffälliger Weise. Oefter erkennt man wenigstens den einen auf b E, während der andere durch die allgemeine einseitige Absorption des Alizarins (Fig. 167 Curve 1) verdeckt ist; zuweilen muss man mit Alkohol verdünnen, um den Streifen auf b E Curve 5 zu erkennen. Selbst sehr kleine Mengen Purpurin verrathen sich in dieser Weise.

Schwieriger ist es, wenig Alizarin in Purpurin nachzuweisen. Nach Schunk und Römer (Ber. d. D. chem. Ges.) gelingt letzteres am besten, wenn man das fragliche Purpurin in Natronlauge löst und dieses Gemenge so lange an der Luft stehen lässt, bis es fast farblos geworden ist und die Bänder des Purpurins bei erneutem Zusatz von Alkali nicht mehr zu sehen sind. Das Purpurin wird hierbei zerstört. [Sicher

---

auf b E und F und zwar (entgegen Kundt's Regel) in genau derselben Lage, wie die Streifen in alkoholischer Lösung. Stark erhitzt liefert Purpurin einen gelben Dampf, den Verf. wiederholt mit starken Spectralapparaten in Magnesiumlicht prüfte. Verf. konnte nur eine allmähliche von Gelbgrün nach Blau ansteigende continuirliche Absorption darin wahrnehmen, ohne jede Spur von Linien oder Absorptionsstreifen.

durch Einfluss des Lichts.*)] Das noch vorhandene Alizarin wird aus seiner Natronverbindung durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, durch Aether aufgenommen und kann dann leicht durch sein Spectrum mit KHO erkannt werden. Sch. und R. gelang es so, 1% Alizarin im Purpurin nachzuweisen.

§ **246. Isomere des Alizarins und Purpurins.** Chinizarin giebt in starkem Alkohol gelöst, eine schöne gelbe Fluorescenz und eine stark an Purpurin erinnernde Reaction mit 2 Streifen auf F und b und einen dritten schwächeren in der Mitte zwischen beiden Linien (Fig. 167 Curve 8). Dieser Umstand unterscheidet es sofort von dem isomeren Alizarin, welches für sich allein in Alkohol keine Streifen giebt. In concentrirten Lösungen ist die Absorption, ähnlich wie beim Alizarin, einseitig, nur zeigt sich dann noch ein feiner Streif auf D $^2/_5$ E. Mit alkoholischem Kali entsteht eine Reaction ähnlich wie bei Alizarin (Fig. 167 Curve 10), aber doch davon zu unterscheiden.

Isopurpurin giebt in Alkohol gelöst keine Streifen, sondern nur einseitige Absorption des Blau (Unterschied von Purpurin). Mit NH_3 giebt die Lösung eine ähnliche Reaction wie Fig. 167 Curve 2. Mit KHO giebt es in wässriger wie in alkoholischer Lösung Streifen wie Fig. 167 Curve 11. Im Wasser liegen dieselben mehr nach Blau hin. Die alkalische Lösung ist lichtbeständig. (Unterschied von Purpurin: Im allgemeinen ähnelt Isopurpurin spectroskopisch viel mehr dem Alizarin als dem Purpurin.)

§ **247. Derivate des Alizarins und Purpurins.** 1) Alizarinblau wird nach Graebe durch Erhitzen von Nitroalizarin mit Glycerin gewonnen (wobei H_2O und O austritt und Glyc. eintritt). Seine empirische Formel ist: $C_{17}H_9NO_4$ (Chem. Berichte XI, 1646). Eine Probe des rein dargestellten Farbstoffs verdankt Verf. Herrn Liebermann. Er löst sich unter NH_3-Zusatz mit indigblauer Farbe im Wasser und zeigte eine zweiseitige Absorption des Spectrums, die im Roth erheblich stärker erscheint als im Dunkelblau (s. Fig. 168

*) Verfasser d. B. beobachtete, dass die alkalische wässrige Purpurinlösung ausserordentlich lichtempfindlich ist und im verdünnten Zustande schon in 10 Minuten am Tageslicht, ja sogar bei Lampenlicht entfärbt wird (Ber. d. D. chem. Ges. 1877, 159).

Curve 1) und keinerlei Streifen erkennen lässt. Mit NO_3H übersättigt wird die Lösung ziegelroth und zeigt eine Absorption ähnlich der rothen Lacmustinctur mit einem starken Schatten im Grün, der bei E b etwas heller erscheint und nach Indigo hin ansteigende, continuirliche Absorption (Curve 2). Amylalkohol extrahirt den Farbstoff aus saurer Lösung rasch, aus alkalischer nur schwierig.

Alkohol löst den Farbstoff im vollkommen neutralen Zustand mit violetter Farbe. Mit NH_3 versetzt wird die Lösung blau wie Kupfervitriollösung und zeigt im concentrirten Zustande eine continuirliche Absorption des rothen Spectrumendes, die beim Verdünnen mit Alkohol eine für Alizarinblau höchst charakteristische Spectralreaction liefert. Diese besteht in drei Streifen, von denen der schwächste auf D und der zweite zwischen d und C bei Himmelslicht, der dritte an der äussersten Grenze des Roth gelegene stärkste nur bei intensivem Lampenlicht wahrnehmbar ist (siehe Curve 3). Anders wirkt KHO auf die alkoholische Alizarinblaulösung. Diese färbt sich damit schön kupfergrün und absorbirt dann zweiseitig, am stärksten die rothe Seite des Spectrums, jedoch ohne Streifen zu zeigen. Die wässrige Lösung giebt dieselbe Reaction.

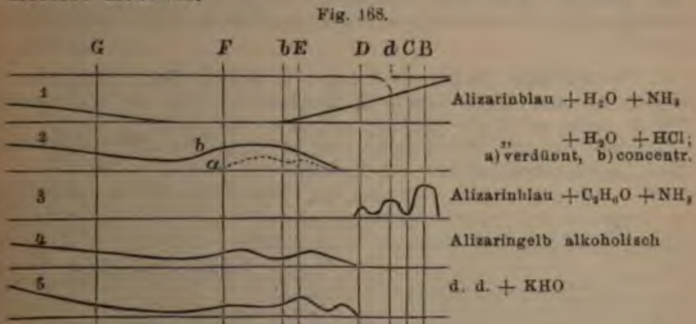


Fig. 168.

Behufs Nachweisung des Farbstoffs empfiehlt es sich, die gefärbten Zeuge mit verdünnter HCl zu erwärmen, den Farbstoff aus der sauren Lösung mit Amylalkohol zu extrahiren und diesen mit Alkohol und NH_3 zu versetzen; es offenbart sich dann dieselbe Reaction wie Curve 3. Neutrale

alkoholische Alizarinblaulösung giebt eine Combination der Spectren 2 und 3.

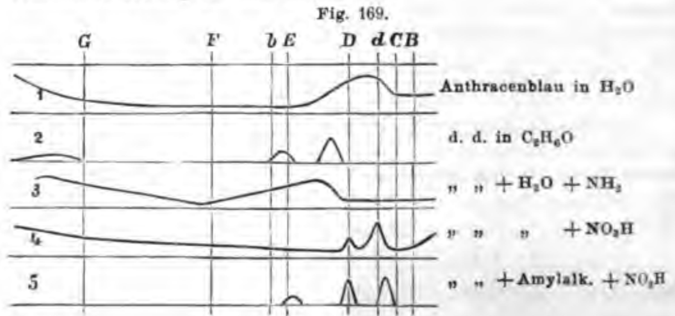
2) Alizarinorange (Nitralizarin), erhalten von Herrn Liebermann, zeigt in alkoholischer Lösung eine starke Auslöschung des Blau und eine schwächere des Grün. Bei gewissem Concentrationsgrade erkennt man im Grün zwei sehr verwaschene Banden (Curve 4). Mit NH_3 färbt sich die Lösung röthlich und zeigt dann eine stärkere Absorption des Grün, mit NO_3H wird sie hellgelb und giebt alsdann eine einseitige Absorption der blauen Seite. Kalihydrat färbt die alkoholische Lösung des Alizaringelbs schön rosenroth und giebt dann eine continuirliche Auslöschung des Grün von F bis D, aus welcher deutlich zwei verwaschene Streifen hervortreten (Curve 5). Die wässrige Lösung des Farbstoffs wird mit Kali mehr gelbroth und zeigt einen streifenlosen homogenen Schatten im Grün ähnlich Curve 2. Die saure wässrige Lösung des Alizarinorange lässt sich leicht mit Amylalkohol extrahiren und giebt dann mit Alkohol und Kali versetzt die Reaction Curve 5. Aus gefärbten Zeugen extrahirt man es ähnlich wie Alizarinblau.*)

§ 248. **Seltenere Derivate.** Einige andere Derivate des Alizarins und Purpurins, die Verf. Herrn Prof. Liebermann verdankt, nämlich Alizarinamid, Purpurinamid, haben die Absorptionsspectren Fig. 170 Curve 1—4 ergeben. Ferner ist spectroskopisch geprüft:

---

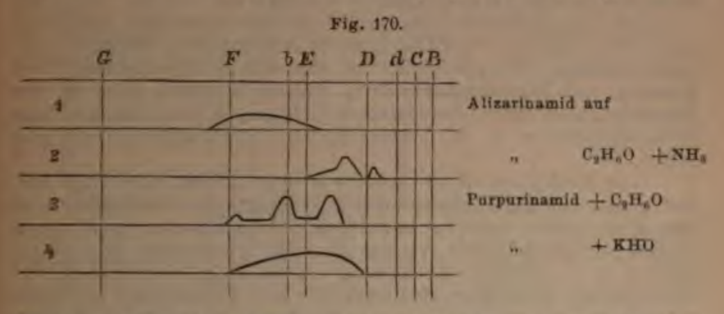
*) Verfasser erhielt einen leicht in Wasser löslichen unechten Farbstoff unter dem Namen Anthracenblau von Dr. Schuchard. Die Reactionen dieses Blaues weichen merklich von denen des Alizarinblaues ab. Wir skizziren sie in nachstehender Figur. Die Zusammensetzung ist uns unbekannt.

Fig. 169.



§ 249. **Rufigallussäure,** ein Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$ hat Aehnlichkeit mit Krapp-Alizarin, unterscheidet sich aber durch die Spectralreaction. Ihre Lösung in Schwefelsäure zeigt, hinlänglich verdünnt, 4 Absorptionsstreifen, davon der bei D und E stark, der zwischen b u. F und F u. G schwach. Beim Erhitzen verschwinden sie und kehren beim Erkalten wieder zurück. Alaun bildet mit Rufigallussäure eine purpurrothe Lösung, die viel

Fig. 170.



Licht zwischen D und F absorbirt, die andern Spectraltheile aber hell lässt (Reynolds).

§ 250. **Chrysophansäure,** ein Dioxychinon des Methylanthracen $C_{15}H_{10}O_4$ giebt, in Alkohol gelöst, sowohl für sich, als auch mit Ammoniak ein ähnliches Spectrum wie reines Alizarin (ohne Kali); Methylpurpurin giebt in alkoholischer Lösung [rein, sowie mit NH_3] sehr ähnliche Spectra wie Alizarin unter gleichen Umständen.*)

§ 251. **Aloëblau.** $C_{14}H_{10}N_4O_6$ ist in kohlensauren und Aetz-Alkalien löslich und entsteht durch Einwirkung von Alkalisulfid auf Mononitrotriamidochrysophansäure; sie zeigt breiten Schatten, der auf D einsetzt und allmählich nach F hin abnimmt.

§ 252. **Ueber die Spectra der methylirten Oxyanthrachinone in Schwefelsäure.** C. Liebermann und St. v. Kostanecki untersuchten die Oxyanthrachinone in Lösungen in concentrirter Schwefelsäure. Hierbei studirten sie auch zahlreiche neue Oxyanthrachinone und namentlich die analogen, von methylirten Anthracenen sich ableitenden Derivate.

Bei den Monooxyanthrachinonen bietet das Spectroskop keine sonderlichen Anhaltspunkte dar, da jene keine scharfe Streifenspectra, sondern nur verwaschene Auslöschungen zeigen. Um so werthvollere Kennzeichen ergeben die Spectra der Dioxyanthrachinone.

*) Eine eingehende spectroskopische Prüfung fast aller hierher gehörigen Stoffe unternahm in neuester Zeit G. Krüss (s. u.).

Die letzteren zeigen mehrfach auch in alkalischer Lösung zum Vergleich brauchbare Spectra. Viel geeigneter sind aber in der ganzen Gruppe der Anthrachinonderivate die Spectra der Lösungen in concentrirter — selbstverständlich reiner, nitrosefreier — Schwefelsäure. Die Kennzeichen sind hier meist so scharf und so charakteristisch, dass oft ein Blick durch das Spectroskop genügt, um die Zugehörigkeit einer neuen Verbindung zu einer bestimmten Isomerengruppe zu erfahren.

Die 8 gutbekannten Dioxyanthrachinone lassen sich sämmtlich durch die Spectren ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure unterscheiden. Schwierig ist so nur die Unterscheidung von Alizarin und Isoanthraflavinsäure, welche letzteren aber in der Verschiedenheit ihrer Lösungsfarben in Alkali, in ihrer verschiedenen Färbefähigkeit u. s. w. überreichliche Unterscheidungsmerkmale haben.

Die Methylhomologen unserer Gruppe zeigen ganz allgemein fast genau die Eigenschaften der zugehörigen Grundsubstanzen, so dass Methylalizarin sich bis in weitgehende Einzelheiten wie Alizarin, Dimethylanthrarufin wie Anthrarufin, Methylchinizarin wie Chinizarin u. s. w. verhält. So färben, um ein Beispiel zu geben, die sämmtlichen methylirten Anthragallole wie Anthragallol und ganz verschieden vom Alizarin, so dass hiernach gruppenweise Anthragallole von Alizarinen, Chinizarinen u. s. w. unterscheidbar sind.

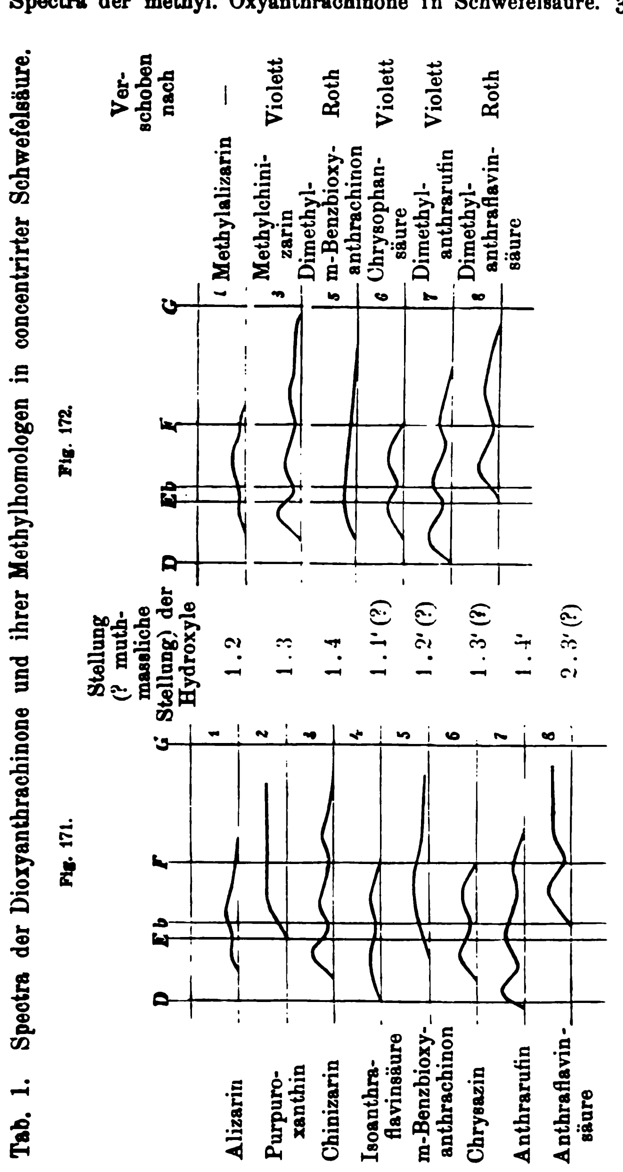
Diese Aehnlichkeit der Homologen mit der zugehörigen Grundsubstanz findet nun auch bezüglich der Spectra statt, so dass hier oft mittelst des Spectroskops an minimalen Mengen Substanz die speciellere Constitution erkannt werden kann.

Die folgenden Tabellen zeigen, dass zwischen den Methylhomologen und ihren Grundsubstanzen nicht absolute spectroskopische Gleichheit, sondern vielmehr nur eine sehr weitgehende Aehnlichkeit besteht, die sich durch ein gleichartiges, aber etwas nach rechts oder links verschobenes Spectrum äussert. Der Betrag der Verschiebung für eine Methylgruppe ist äusserst gering, er wächst jedoch anscheinend mit der Zahl der Methylgruppen.

Die Relationen der Trioxyanthrachinone unter einander und zu ihren Methylhomologen zeigt Tabelle 2 und 3. Für die homologen Anthragallole ist die Analogie vollkommen. Die beiden Monomethylanthragallole von Cahn zeigen eine kaum merkliche Verschiebung.

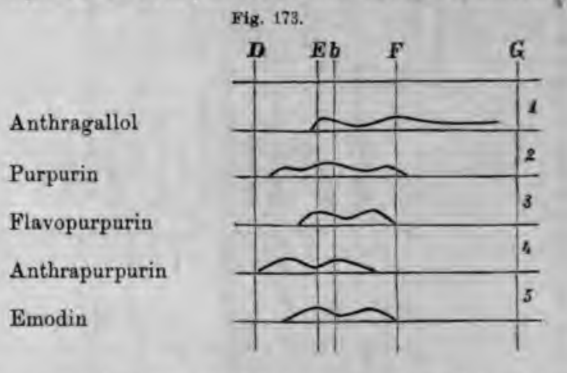
Dimethyl- und Trimethylanthragallol $C_{14}H_2(CH_3)_3(OH)_3 . O_2$ zeigen im Allgemeinen die äusseren Eigenschaften, Färbevermögen u. s. w. der Anthragallole. Dimethyl- und namentlich Trimethylanthragallol zeigen eine bedeutend stärkere Verschiebung der Streifen nach Roth als die Monomethylanthragallole.

Zu einer besonderen Betrachtung giebt das Emodin (Methyltrioxyanthrachinon) Anlass. Vergleicht man sein Spectrum mit dem der Trioxyanthrachinone, so gleicht es dem des Flavopurpurins am meisten. Nichts desto weniger kann es ein Homologes dieser Verbindung nicht sein, da es sich chemisch vollständig verschieden


Tab. 1. Spectra der Dioxyanthrachinone und ihrer Methylhomologen in concentrirter Schwefelsäure.
Fig. 171.
Fig. 172.
D Eb F G
Alizarin
Purpuro-xanthin
Chinizarin
Isoanthra-flavinsäure
m-Benzbioxy-anthrachinon
Chrysazin
Anthrarufin
Anthraflavin-säure
Stellung (? muthmassliche Stellung) der Hydroxyle
1 1.2
2 1.3
3 1.4
4 1.1' (?)
5 1.2' (?)
6 1.3' (?)
7 1.4'
8 2.3' (?)
1 Methylalizarin —
3 Methylchinizarin Violett
Dimethyl-
5 m-Benzbioxy-anthrachinon Roth
6 Chrysophansäure Violett
7 Dimethyl-anthrarufin Violett
Dimethyl-
8 anthraflavinsäure Roth
Verschoben nach

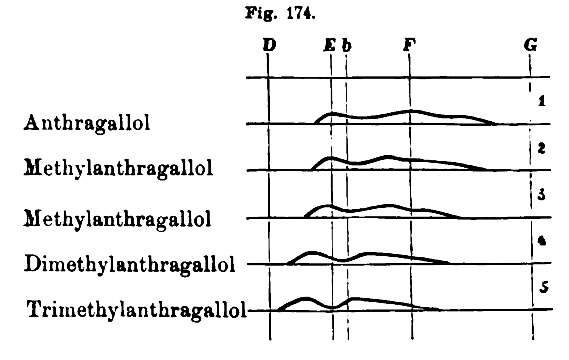
Tab. 2. Spectra der Trioxyanthrachinone in conc. Schwefelsäure

Fig. 173.



Tab. 3. Spectra der Anthragallole in concentrirter Schwefelsäure.

Fig. 174.



von derselben verhält. Chemisch gleicht das Emodin der Chry sophansäure sehr, mit der es auch zugleich im Rhabarber vor kommt. Auch das Spectrum des Emodins stimmt mit dem de Chrysophansäure nahezu überein. Das Spectrum des Emodins is daher wahrscheinlich durch Vergleich nicht mit einem Tri-, sonder mit einem Dioxyanthrachinon, der Chrysophansäure zu deuten dessen hydroxylirter Abkömmling es sein und in dem das Hydrox eine mit Bezug auf das Spectrum indifferente Stelle einnehme dürfte.

Uebrigens verdient betont zu werden, dass die Spectra unterschiede zwischen den einzelnen isomeren Trioxyanthrachinone nicht mehr so scharf wie bei den Dioxyanthrachinonen sind, ohn dass indessen die Spectra dadurch ihre Bedeutung für die E

ennung verlören. Der geringere Unterschied rührt wohl von der chäufteren Hydroxylzahl her.

Eine Ausnahme der im Vorstehenden erwähnten Regelmässig-eiten ist indessen schon jetzt beobachtet worden, indem das Di-ethylanthrachryson von Cahn ein mit dem Anthrachryson nicht bereinstimmendes Spectrum zeigt (Berichte d. D. chem. Gesellsch. IX, 2330).

In einer späteren Publikation über Aether der Oxyanthra-hinone constatirten Liebermann und Jellisak, dass die spectro-kopische Beobachtung derselben gleichfalls in concentrirter Schwe-lsäurelösung ausführbar, da sie sich unverändert in kalter con-ntrirter Schwefelsäure lösen, aus welcher Wasser sie unverändert usfällt. Die Lösung dieser Aether in concentrirter Schwefelsäure igt meist ein, dem der resp. Ausgangssubstanzen ganz ähnliches pectrum. Oft fallen beide Spectra fast zusammen, bisweilen t die durch die Aetherification hervorgerufene Ver-chiebung aufs Schönste erkennbar. Ein hervor-agendes Beispiel dieser Art liefert das Chinizarin it seinen beiden Aethyläthern. Abweichender bezüglich es Spectrums wie der Farbe verhalten sich die alkalischen ösungen der sauren Aether ihren Grundsubstanzen gegenüber.

Krüss hat neuerdings folgende Beobachtungen über Anthracen-erivate veröffentlicht:

Stoff	Lö-sungs-mittel	Spectral-streifen	λ	λ	λ	Bemerkungen
hloranthracen	H_2SO_4	2	α 607,2	β 565,6	—	—
rom- „	„	3	608,1	566,2	γ 538	—
rabrom- „	—	—	—	—	—	wird in H_2SO_4 zersetzt

Antrachinonderivate zeigten keine charakteristischen Spectra. er Vergleich derselben ergab, dass die Amidogruppe in der -Stellung die Absorption weiter gegen Roth rückt als in der -Stellung.

Oxyanthrachinon giebt kein brauchbares Spectrum.

trooxyanthrachinon	$CHCl_3$	3	570,4	522,9	495	—
„ „	$C_5H_{12}O$	3	570,4	515,9	495	—
„ „	H_2SO_4	1	551,5	—	—	einseitige Absorption
amethylerythro-xyanthrachinon	$CHCl_3$	1	523,5	—	—	einseitige Absorption
„ „	H_2SO_4	1	552,3	—	—	—
zarin	H_2SO_4	2	609,5	499,4	—	erstes Band unscharf
idoalizarin	„	2	531,3	495,2	—	beide unscharf
„ „	„	2	540,3	499,4	—	„ „
itro- „	$CHCl_3$	2	518,3	490,4	—	unscharf

Stoff	Lösungsmittel	Spectralstreifen	λ	λ	λ	Bemerk
Bromalizarin	H_2SO_4	2	α 515,0	β 481,5	—	undeutl
Purpuroxanthin	"	1	—	496,4	—	unschar Schatt
Chinizarin	"	[illegible]	550,1	511,2	γ 496,4	—
Anthrarufin	"	[illegible]	573,0	527,4	494,4	465,
Dimethylanthrarufin	"	[illegible]	569,4	520,8	—	—
Chrysazin	"	[illegible]	597,9	538,0	—	—
Metabenzbioxy-anthrachinon	"	[illegible]	501,4	—	—	—
Anthraflavinsäure	"	[illegible]	495	462	—	—
Isanthraflavinsäure	"	[illegible]	539,7	493,6	—	—
m-Bioxyanthrachinon	"	[illegible]	501,4	—	—	—
Purpurin	"	[illegible]	562,4	520,1	489,8	die be ersten lich sc
Brompurpurin	"	2	—	524,7	492,4	—
Flavopurpurin	"	2	—	533,5	495,4	—
Tribromflavopurpurin	"	2	—	537,4	498,4	unscha
Nitroflavopurpurin	"	2	—	525,1	492,4	"
Anthragallol	"	2	—	525,3	492,4	—
α-Methylanthragallol	"	2	—	541,5	502,4	—
Dimethylanthragallol	"	2	—	544,3	503,4	unscha
Trimethylanthragallol	"	2	—	554,1	507,5	—
Isopurpurin	"	3	557,5	514,5	481,8	1 nur bei Lösung
Chrysophansäure	"	3	604,8	534,4	499,2	—
Methyloxalizarin	"	2	607,2	569,4	519 ?	—
Emodin	"	2	680,7	626,6	—	mit einse Absorpti Blau und
" verdünnt	"	2	—	540,9	500	—
Oxychrysazin	"	4	676,1	574,8	529,7	491,4; Str 1 in conc Lösung
Anthrachrison	"	2	—	508,3	471,7	unscha
Chinalizarin	"	4	640,3	575,9	533,8	496,4
Dimethyltetraoxy-anthrachinon	"	4	635,3	617	582,4	540,3
Rufigallussäure	"	2	576,5	531,9	—	—
Purpurincarbonsäure	"	3	563,5	520,8	489,8	sehr ähn dem Pur

Im Allgemeinen hat sich ergeben, dass auch bei den A thracenfarbstoffen durch Einführung von Aethyl- und Meth

gruppen oder Brom*) eine Streifenverschiebung nach Roth hin bewirkt wird. Ferner ist von Interesse, dass die vom Verfasser (H. W. V.) zuerst bei den Azofarbstoffen constatirte stärkere Verschiebung beim Eintritt von CH_3 in die O-Stellung (s. p. 382) auch bei den Anthracenfarbstoffen wenigstens in einem Beispiel (Amidogruppe) hervortritt.

Einführung von Oxymethyl scheint wie Methyl zu wirken. Einführung von Carboxyl scheint dagegen ohne Wirkung zu sein. Einführung von NO_2 und NH_2 wirkt wie bei den Eosinen. (Unschärferwerden der Streifen, Verschiebung nach Blau hin. s. p. 372.)

Abth. B. Natürliche Farbstoffe.

I. Rothe Farbstoffe.

§ **253. Carmin.** Der rothe Farbstoff der Cochenille, Carminsäure, ein Sacharat, oder das daraus derivirende Carminroth $C_{11}H_{12}O_7$ ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer und in Aether unlöslich. Im sauren und neutralen Zustande wird der Farbstoff leicht durch Amylalkohol aus wässrigen Lösungen extrahirt, im alkalischen Zustande aber nicht. Cochenille giebt in wässriger Lösung ein Spectrum, das einige Aehnlichkeit mit dem Blutspectrum hat, von dem es sich jedoch durch seine eigenthümliche Reaction gegen Säuren, durch sein Verhalten gegen reducirende Agentien und manche andere Reactionen unterscheidet. Der eine Streifen liegt bei E, der andere im Grüngelb nahe D (Fig. 104 Curve 1). Diese Reaction scheint von einer Spur Alkali abhängig zu sein, denn bei Gegenwart einer ganz geringen Menge Säure hat das Spectrum die Tendenz, in das Spectrum der sauren Carminlösung (Curve 3) überzugehen. Man kann sogar unter Umständen eine Combination beider Spectren (1 und 3) erhalten.

Total anders ist die Reaction der Lösung in Alkohol, in dem es sich, falls er hinreichend wasserhaltig ist, mit gelbrother Farbe löst; es giebt dann die Streifen Curve 2.

Mit NH_3 färbt sich die wässrige Lösung tief violett und tritt dann die Reaction Curve 1 in bedeutend verstärktem Grade ein, so dass die zwei Streifen zusammenfliessen und

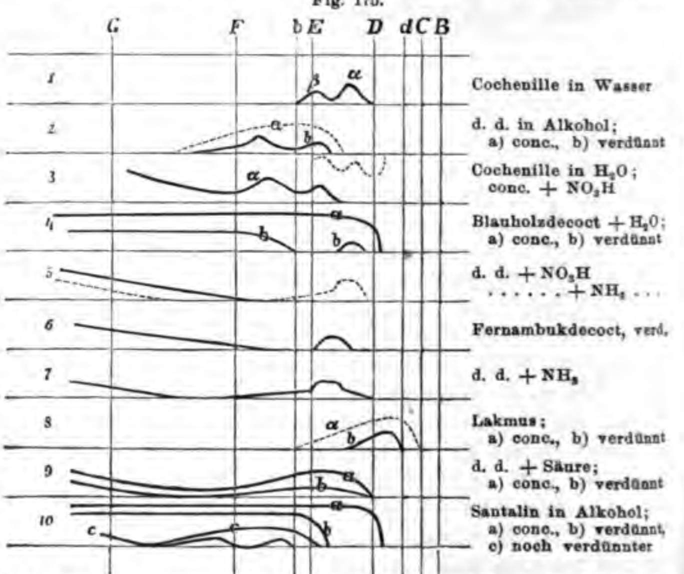
*) Ausnahmen: Alizarin und Bromalizarin (s. o.).

sich nur bei weiterem Verdünnen trennen. Der Streifen α erscheint dann stärker als der Streifen β. Die alkoholische Lösung giebt mit NH_3 dieselbe Reaction. Nur liegen die Streifen ein wenig mehr nach rechts.

Aetzkali giebt die in Curve 2 unter der Linie angedeutete optische Reaction unter intensiver Violettfärbung, diese verschwindet jedoch alsbald zugleich mit den Streifen. Bei geringem Kalizusatz liegen die Streifen mehr links. Ueberhaupt variiren die Streifen der Cochenille in ihrer Lage und Stärke etwas, je nach der Quantität zugesetzter Reagentien. NO_3H macht die dünne wässrige Lösung sofort hellroth unter Verschwinden der Streifen. Bei stärkerer Concentration der Lösung treten andre hervor (Curve 3), die mit den Streifen der alkoholischen Lösung übereinstimmen, so dass Alkohol sich dem Farbstoff gegenüber als Säure zu verhalten scheint.

Die Reactionen der Cochenille ändern sich sehr erheb-

Fig. 175.



lich, wenn dieselbe mit Alaun versetzt wird. Sie färbt sich dann mit Säuren nicht mehr gelb. Die alaunhaltige

Lösung giebt die alkalischen Carminstreifen sehr verwaschen, so dass sie fast ineinanderfliessen. Bei Zusatz von Essigsäure trennen sie sich und treten dann als ziemlich scharf begrenzte Streifen zwischen D und E auf, einer bei E, ein andrer dicht bei D. Fällt man Cochenille in Alaun gelöst mit NH_3, so bekommt man einen Lack, der sich in Weinsäure oder verdünnter Salpetersäure schön roth löst. Die weinsaure Lösung giebt einen Streif auf b E, einen andern dicht bei D links, die salpetersaure Lösung giebt ein Spectrum, welches stark an das des Bluts erinnert.

Carmin, Pariser Ursprungs, als rothe Tinte im Handel, giebt einen starken Streif auf b E, einen schwächeren nahe D.

Rothe Tinte enthält gewöhnlich Alaun, daher zeigt sie die eben erwähnten Reactionen. In Weinen und Fruchtsäften ist Cochenille mit Hülfe der oben angeführten Reaction leicht zu entdecken.

§ 254. **Blauholzabkochung.** Diese Hämatoxylin ($C_{16}H_{14}O_6$) und Hämatëin ($C_{16}H_{12}O_6$) enthaltende gelbrothe Abkochung löscht im concentrirten Zustande alle Farben bis auf Orange und Roth aus, im verdünnten Zustande absorbirt sie links einseitig bis b und giebt einen Streifen bei D $^2/_3$ E (Fig. 175 Curve 4). Mit NO_3H (1 Tropfen) färbt sich das Decoct sofort hellgelb und absorbirt dann nur schwach einseitig Blau (s. die ausgezogene Curve 5), der Streifen bei D verschwindet. Mit Ammoniak färbt sich die verdünnte Lösung sehr schön violett-roth unter ausserordentlicher Verstärkung der Absorption (ähnlich Curve 4 a).

Wird die ammoniakalische Lösung hinreichend verdünnt, so zeigt sie einen Absorptionsstreifen bei D ähnlich der wässrigen Lösung, jedoch absorbirt sie Blau in geringerem Grade (s. die punktirte Curve 5).

Die NH_3-haltige Lösung färbt sich an der Luft ausserordentlich schnell gelb unter Verschwinden des Streifens. In der alkoholischen Lösung hält sich dagegen der NH_3-Streif unverändert. Der alkoholische Campecheholzauszug ist blassgelb und absorbirt nur die blauen Strahlen bis b, sonst nichts; setzt man Ammoniak zu, so entsteht das scharfe Band bei D

und alles übrige ist hell. Ganz ebenso verhält sich reines, nicht an der Luft oxydirtes Hämatoxylin.

Der Blauholzfarbstoff löst sich auch in Amylalkohol und Aether und giebt dies ein Mittel, ihn aus Weinen und Tinten, worin er nicht selten enthalten ist, zu extrahiren. Die ätherische Lösung sieht gelb aus, zeigt den Absorptionsstreifen bei D nicht, sondern absorbirt nur die blaue Seite bis E; mit Alkohol verdünnt weicht die Absorption mehr nach F zurück. Wird die ätherische oder amylalkoholische Lösung mit NH_3 und Wasser geschüttelt, so färbt sich das Wasser intensiv rosa und zeigt dann den Absorptionsstreifen Curve 5. Setzt man Ammon zu der ätherischen Lösung, so bildet sich ein enger Streif auf D, der jedoch bald wieder verschwindet, da die alkalische Verbindung in Aether unlöslich ist und in das Wasser übergeht. Dieses Verhalten erlaubt eine Trennung des Blauholzfarbstoffs von manchen anderen Farbstoffen (Fuchsin u. dgl.). Ueber das auffallende Verhalten des Hämatoxylins zu Thonerdesalzen war bereits p. 203 die Rede.

Mit saurem chromsauren Kali wird Blauholz Decoct grünschwarz und löscht dann das ganze Spectrum aus. Sehr verdünnt erscheint die Lösung grünlich und löscht die blaue Seite aus. Die Absorption nimmt allmählich nach F hin ab. ähnlich wie beim Blauholzdecot mit NO_3H.

Blauholz wird wohl nur in seltenen Fällen zum Färben der Weine (nur ordinäre Sorten) verwendet. Um den Farbstoff in Weinen zu erkennen, schüttelt man Wein mit Amylalkohol, der den Farbstoff mit gelber Farbe extrahirt. Man hebt die Lösung mittelst Pipette nach dem Absetzen ab und schüttelt den Wein nochmals mit Amylalkohol und versetzt denselben mit alkoholischem NH_3. In dieser Weise erkennt man sehr geringe Mengen des Farbstoffs an dem dauernden Streifen bei D. In Tinten lässt sich der Farbstoff in ähnlicher Weise erkennen; ausgenommen bei Gegenwart von chromsaurem Salz in Ueberschuss, welches den Farbstoff in eine tief schwarzgrüne Masse verwandelt.

§ 255. **Fernambukholz** (dessen Farbstoff Brasilin $C_{22}H_{20}O_7$ = Hämatin + Phenol C_6H_6O ist) verhält sich dem Hämatoxylin sehr ähnlich. Es giebt mit H_2O eine gelbrothe

Abkochung, die in concentrirter Lösung die blaue Seite bis D auslöscht, in verdünnter Lösung aber einen Absorptionsstreif bei E zeigt (Fig. 104 Curve 6). Reynolds giebt noch einen viel schwächeren Streif auf Eb an. Ausserdem wird das Blau von F ansteigend absorbirt. Mit Säuren wird die Lösung blassgelb unter Vernichtung des Streifs und schwacher Absorption der blauen Seite. NH_3 und Na OH machen die Lösung schön weinroth unter bedeutender Steigerung der Absorption, so dass in der concentrirten Lösung nur Orange durchgeht. Verdünnt zeigt die Lösung starke Absorption im Grün mit Hervortretung eines Streifs bei E (Curve 7) und Durchlassung des Blau. Erwärmt man den wässrigen Auszug mit Alaunlösung, so tritt allgemeine Absorption des Grün ein (Reynolds). In Wein lässt sich der Farbstoff durch Extraction mit Amylalkohol oder Aether wie Blauholzfarbstoff erkennen. Die Fernambukätherlösung verhält sich genau wie der Blauholzätherextract, sie absorbirt die linke Seite bis F oder E. Mit NH_3 giebt sie einen schmalen bald verschwindenden Streif auf E $^2/_5$ D, indem der Farbstoff in das Wasser übergeht (s. o.). Die Lage seines Absorptionsstreifens unterscheidet ihn hinreichend vom Blauholz-Farbstoffe. Auch Ammoniakzusatz zum gefärbten Wein macht ihn kenntlich durch diese Reaction (Curve 7) selbst dann noch, wenn natürlicher Weinfarbstoff gegenwärtig ist. Der alkalische Streifen des Brasilins ist viel beständiger als der des Hämatoxylins.

§ **256. Unterscheidung von Fernambuk- und Blauholzfarbstoff.** Die Absorptionsstreifen von Fernambuk- und Blauholz-Farbstoff in alkoholischer Lösung erscheinen bei Gegenwart von NH_3 viel schärfer begrenzt als in wässriger Lösung. Sind beide Farbstoffe gemischt, so geben sie in wässriger Lösung eine völlige Auslöschung des Gelbgrün, indem beide Streifen zusammenfliessen.

Der alkalische Blauholzfarbstoff verändert sich aber in wässriger Lösung unter Gelbfärbung rasch an der Luft und dann verschwindet der Streif bei D und der Fernambukstreif bei E tritt Fig. 175. 6 deutlicher hervor. In alkoholischer Lösung gelingt es bei zweckmässiger Concentration beide Streifen nebeneinander zu erkennen.

§ **257. Lakmus.** Gemenge verschiedener Farbstoffe: Erythrolitmin, Azolitmin etc., die im freien Zustande roth sind und mit Alkalien blaue Verbindungen geben. Die rothen Lakmusfarbstoffe sind in Aether, Amylalkohol und Alkohol löslich, die blauen alkalischen nicht. Die ätherische Lösung erscheint gelb und löscht die linke Seite des Spectrums bis E $^1/_2$ D aus; ein Tropfen NH_3 färbt sie intensiv blau unter Bildung eines Absorptionsstreifs, der, von d an intensiv einsetzend, allmählich nach E hin abnimmt; die blaue Farbe scheidet sich bald aus, geht beim Schütteln mit Wasser an dieses über und giebt die bekannte blaue Flüssigkeit, die hinreichend verdünnt einen Absorptionsstreif auf D zeigt (Curve 8). Mit Säure wird die Absorption total verändert, die Farbe wird ziegelroth und die optische Reaction weinähnlich (Curve 9). Mit Alaun giebt sie bei sehr wenig NH_3 - oder Eisessig-Ueberschuss einen schmalen Streif auf D und wird alsbald als violetter Lack von ähnlicher optischer Reaction gefällt.*)

§ **258. Orcëin** ($C_7H_7NO_3$), entstehend aus dem Orcin ($C_7H_8O_2$), [welches in verschiedenen Flechten fertig gebildet enthalten ist] durch gleichzeitige Wirkung von O und NH_3, ist mit scharlachrother Farbe in Alkohol und (schwerer) in H_2O löslich, giebt in wässriger und alkoholischer neutraler wie alkalischer Lösung dieselbe optische Reaction wie Lakmus. Der Absorptionsstreif der Wasserlösung liegt etwas mehr links als der der Alkohollösung.

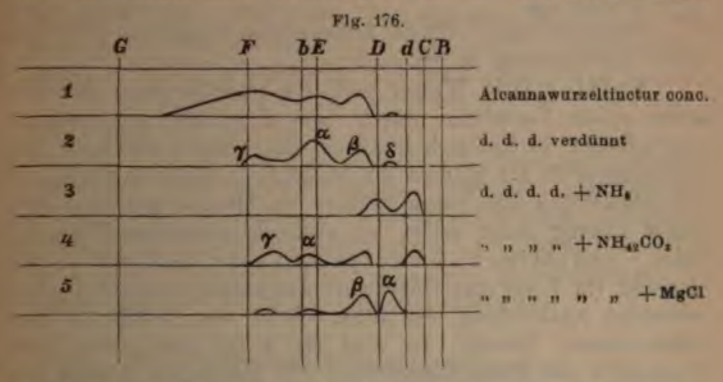
§ **259. Sandelholz.** Dieser Körper enthält einen Farbstoff Santalin, der in Alkohol, nicht in Wasser löslich ist, Sandelholz giebt mit Alkohol eine gelbrothe Lösung, die concentrirt die blaue Seite bis über D auslöscht. Bei der Verdünnung mit Alkohol weicht die Absorption rasch bis E zurück und ändert sich wie die Curven 10 a. b. c Fig. 175 zeigen; endlich treten zwei deutliche Absorptionsstreifen bei F und b hervor. Mit NO_3H wird die Lösung

*) Lakmus soll zum Färben des rothen Champagners benutzt werden; der Absorptionsstreif, sowie die Reaction gegen Säure verräth ihn leicht. Ebenso nach Zusatz von Säure die Extraction mit Amylalkohol und Versetzen des Extracts mit alkoholischem NH_3, das den Streif auf D liefert.

schön rosa, die Farbe erheblich blässer, die beiden Streifen bei F und b verschwinden und statt derselben erscheint ein Schatten im Grün. Mit NH_3 stellt sich die ursprüngliche Reaction wieder her. Aetherische Lösung zeigt dieselben Streifen.

§ **260. Alcannawurzel** enthält einen im Wasser unlöslichen, in Alkalien, Alkohol, Aether und fetten Oelen roth löslichen Farbstoff: die Anchusasäure ($C_{35}H_{40}O_8$), dieselbe wird sehr allgemein zum Färben kosmetischer Mittel (Haaröl, Zahntinctur) angewendet. Die alkoholische Lösung des Farbstoffs giebt ein ganz ausgezeichnetes Absorptionsspectrum mit 4 Streifen (Curve 2), von denen drei in concentrirter Lösung zusammenfliessen (Curve 1). Der stärkste Streif liegt auf E b, der schwächste zwischen D und d. Mit NO_3H wird

Fig. 176.



die Lösung heller und durchsichtiger im gelben Theil zwischen β und α, die Streifen aber bleiben, bis auf δ. Mit NH_3 wird der Farbstoff prächtig blau und giebt dann zwei andre Absorptionsstreifen (Curve 3). Verdünnen mit Wasser ändert die Reaction der neutralen Lösungen nicht, giebt aber deutliche Fluoreczenz. Ammoniak färbt die wässerige alkoholische Lösung ebenfalls blau und giebt die gleichen Streifen, wie Curve 4, jedoch schwächer. Aetzkali giebt dieselben Streifen, jedoch ganz bedeutend intensiver als NH_3, so dass man stärker verdünnen muss, um sie getrennt zu sehen. Dabei erscheint der Streifen auf C d mit KHO viel stärker als mit

NH_3, dasselbe ist der Fall mit Na_2CO_3. Alaun bewirkt keine Aenderung.

Bei mit Alcannawurzel roth gefärbten Oelen wird das Erscheinen der Absorptionsstreifen durch die in der Regel gegenwärtige Chlorophyllreaction getrübt (siehe Chlorophyll), jedoch tritt der Streif α des Alcannaroths deutlich hervor.

In ätherischer Lösung erscheint Alcannaroth gelblicher und löscht das Blau beträchtlich stärker aus als in Curve 2. Die Streifen α, β, γ sind sichtbar, jedoch nicht δ. Ueber die interessante Reaction von Alcannin mit Mg-Salzen haben wir bereits p. 198 gesprochen.

§ **261. Saffran und Safflor.** Safflor (die Blume von Carthamus tinctorius [Färberdistel]) dient vielfach zur Verfälschung des viel theueren Saffrans (Blüthennarben von Crocus sativus).

Folgende vom Verfasser beobachteten Reactionen erlauben diese Verfälschung zu erkennen.

Safflor färbt Wasser gelb bis rothgelb unter Abgabe eines gelben Farbstoffs; wäscht man diesen aus und erwärmt mit Alkohol, so löst sich ein Theil des Carthamins, des Hauptfarbstoffs des Safflors, mit Rosafarbe. Dasselbe geschieht bei Einweichen des rohen Safflors in Alkohol von 60—70°. Diese Lösung zeigt selbst bei ziemlich schwacher Färbung einen schattigen Absorptionsstreifen auf b E, daneben (in Folge der Gegenwart des gelben Farbstoffs) eine einseitige Auslöschung des Blau. Setzt man Alkali zu der alkoholischen Lösung, so wird sie sofort gelb unter Verschwinden des Absorptionsstreifs, mit Essigsäure kommt die rothe Farbe und der Absorptionsstreif wieder zum Vorschein. Auch mittelst Eisessig lässt sich das Carthamin theilweise extrahiren und zeigt dann einen schattigen Streif in der Mitte zwischen F und b.

Der mit Wasser extrahirbare gelbe Farbstoff wird durch Aether und Amylalkohol nicht aufgenommen, er giebt in wässriger Lösung nur eine einseitige Absorption des Blau.

Saffran färbt Wasser viel intensiver als Safflor und mehr grünlich gelb. Der Farbstoff erleidet mit Eisessig oder Ammoniak keine Aenderung, er lässt sich aus der wäss-

rigen Lösung leicht durch Amylalkohol extrahiren. Die wässrige Lösung giebt nur einseitige Absorption des Blau bis über F, die amylalkoholische Lösung, sowie der alkoholische Saffranextract zeigen aber zwei deutliche verwascheneAbsorptionsstreifen links von F, die man am besten wahrnimmt, wenn man bei hellem Licht beobachtet und den Spalt des Spectroscops etwas öffnet.

Gilt es demnach den Nachweis von Safflor neben Saffran, so extrahire man erst mit Wasser, bis dieses nicht mehr gefärbt abläuft, dann erwärme man den Rest mit Alkohol 60°. Das Carthamin geht in Lösung und verräth sich durch seinen schattigen Absorptionsstreif auf b E.

Mit Saffran gelb gefärbte Butter hat Verfasser noch nicht untersucht. Behandelt man gewaschenen Safflor mit Na_2CO_3, so löst sich Carthamin mit gelber Farbe, durch Eisessig wird die Lösung roth und zeigt dann den oben erwähnten Absorptionsstreif. Kohlensaures Natron färbt auch rohen Safflor gelblich.

Der Saffranfarbstoff (Polychroit) ist noch nicht genau bekannt. Er besteht wahrscheinlich aus zwei Farbstoffen, löst sich leicht in Wasser, nicht in Aether und absol. Alkohol. Seine wässrige Lösung wird durch Chlor, NO_3H und HCl entfärbt. Polychroit zersetzt sich mit Säure in Crocin, Carvol $C_{10}H_{14}O$ und ein Glücosid $C_{16}H_{18}O_6$ (Stoddart).

II. Gelbe Farbstoffe.

§ **262. Orleans,** zwei Farbstoffe, aus Bixa orellana stammend, Biixin und Orellin enthaltend, wovon der letztere in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Dieser Stoff stand Verfasser in einer ihm vom Cpt. Waterhouse, Calcutta gesendeten alkoholischen, frisch aus dem Samen der Bixa orellana angefertigten Lösung zur Disposition. Diese Lösung ist rothgelb, fluorescirt nicht, wird mit NO_3H trübe; verdünnt mit Wasser fluorescirt sie stark gelbgrün und absorbirt ähnlich Eisenchlorid einseitig die ganze linke Seite des Spectrums bis E $^1/_2$ D. Bei Verdünnung weicht die Absorption mehr nach F zurück. Der alkoholische und amyl-

alkoholische Extract des Samens von Bixa orellana zeigt zwei, bei meist geöffnetem Spalt, schattige Streifen, einen bei G $^1/_2$ F bis F, den andern bei F bis F $^1/_2$ b; in ätherischer Lösung erscheinen die Streifen weiter nach Violett hingerückt und liegt dann der weniger brechbare auf F; in wässriger Lösung sind sie schwer sichtbar und liegen weiter nach Grün hin. Amylalkohol extrahirt die Farbstoffe aus wässriger Lösung leicht. Orleans ist nicht lichtbeständig. Aus wässrig alkoholischer Lösung wird der Farbstoff durch Aether und Amylalkohol extrahirt. Ammoniak und Säure bewirken keine Aenderung in der optischen Reaction.

§ **263. Curcumawurzel** [das Curcumin $C_{10}H_{10}O_3$ enthaltend, nicht in H_2O, aber in Alkohol und Aether löslich], liefert mit Alkohol extrahirt, eine grüngelbe grünlich fluorescirende Lösung, die die linke Seite des Spectrums bis F $^1/_4$ b absorbirt, sie wird durch NH_3 schön gelbroth und rückt dann die Absorption bis D vor. Beim Verdünnen mit H_2O wird die Lösung wieder gelblich und weicht dann die Absorption bis F zurück. Beim Verdünnen mit Alkohol bleibt sie mehr röthlich und absorbirt dann nicht unähnlich dem Wein. Mit KHO behält es die rein gelbe Färbung selbst beim Verdünnen mit Alkohol bei. Mit H_3BO_3 wird die mit H_2O versetzte alkoholische Lösung röhtlich und absorbirt dann etwas stärker Grün. Curcuma bleicht im Licht. Ueber Entdeckung des Curcumins in Nahrungsmitteln siehe das betr. Capitel.

§ **264. Drachenblut** in Alkohol gelöst giebt eine gelbrothe Lösung, die mässig mit Alkokol verdünnt wie Curcuma reagirt; versetzt man die Lösung mit NH_3, so wird sie dunkler gelb und die Absorption geht dann weiter bis D, zugleich zeigt sich ein schwacher Absorptionsstreif auf C. Kali giebt dieselbe Reaction wie NH_3. Drachenblut löst sich auch in Aether und Oelen. Das Licht bleicht die Farbe.

§ **265. Gelbholz** in wässriger Abkochung absorbirt die linke Seite des Spectrums allmählich abnehmend bis E, verdünnter bis F. Mit NH_3 wird die Lösung röthlich gelb und die Absorption schreitet bis Gelb vor (Curve 12c), mit NO_3H tritt keine optische Veränderung, aber Niederschlag

ein. Das beste Mittel zum Erkennen von Gelbholzextract ist die lebhafte Fluorescenz, die er mit Thonerdesalzen zeigt. Wenige Tropfen zu Alaunlösung gesetzt, machen diese prächtig grün fluoresciren (siehe p. 204). Aus wässrigen Lösungen wird der Farbstoff mit Aether extrahirt. Dieser giebt dann beim Verdünnen mit Wasser und Alkohol nach Alaunzusatz dieselbe Fluoreszenz. Gelbholzfarbstoff giebt in alkohol. Lösung einen Schatten zwischen F u. b neben einseitiger Absorption des Blau.

§ 266. **Caramel** löscht die blaue Seite des Spectrums ähnlich Eisenchlorid aus, je nahe der Verdünnung mehr oder weniger weit; er ist in Alkohol löslich, in Aether unlöslich.*)

§ 267. **Quercitron** mit Alkohol extrahirt, giebt eine gelbe Lösung, die die linke Seite des Spectrums allmählich bis etwa E $^1/_2$ D abnehmend absorbirt, durch NH_3 wird die Lösung mehr rothgelb, die Absorption intensiver und weiter nach D hin gehend, zugleich bildet sich in der Alkohollösung ein Niederschlag. Mit Fe_2Cl_6 wird die Tinktur intensiv schwarzgrün, sehr verdünnt grün und löscht dann Blau und Roth aus.

§ 268. **Guajacharz** löst sich gelb in Alkohol und absorbirt ähnlich der Quercitrontinktur; auch das Verhalten zu NH_3 ist ähnlich, nur entsteht dadurch kein Niederschlag. Mit Fe_2Cl_6 färbt sich Guajactinktur intensiv blau, dann rasch grün, später gelb ohne charakteristische Spectralreaction. Ozon, Jod, Chlor, Brom, Chromsäure und andere Oxydationsmittel wirken ähnlich. Bei schwacher oxydirender Wirkung ist die blaue Anfangsfarbe von einiger Dauer, sie reagirt dann optisch genau wie $CuSO_4$ (s. p. 237), geht aber bald in Grün über.

§ 269. **Gummi gutti,** gelöst in Alkohol, absorbirt sehr kräftig die blaue Seite bis E, giebt mit NH_3 und NO_3H keine Veränderung, wird mit Fe_2Cl_6 intensiv gelbgrün, schwach verdünnt gelbbraun.

---

*) Caramel wird durch Tannin nicht gefällt, der gelbe Farbstoff des nicht mit Caramel gefärbten Bieres wird dagegen durch Tannin niedergeschlagen (R. Schuster).

III. Grüne Farbstoffe.

§ 270. **Chlorophyll.** Das Grün der Blätter verdankt seine Farbe einem Stoff, der schon vielfach Untersuchungsgegenstand gewesen ist.*) Derselbe löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen.

Extrahiren von grünen Blättern (Gras etc.) mit Alkohol liefert eine grüne Lösung, die bei mässiger Concentration leicht 4 Streifen (bei älterem Präparat fünf) zwischen B und F neben einer starken einseitigen Absorption im Blau erkennen lässt. Bei Anwendung von Sonnenlicht erkennt man nach Hagenbach noch 2 Streifen zwischen F und G. Man hat die Bänder mit römischen Buchstaben nach ihrer Brechbarkeit numerirt und sie durch Angabe ihrer Grenzen bestimmt. Da diese jedoch mit der Concentration erheblich schwankt, so geben wir hier die Stelle, wo das Maximum der Streifen liegt, annähernd in Wellenlängen: I 656, II 610, III 575, IV 536, V oder IVb nach Tschirch's Terminologie (nur in alter Lösung sichtbar) bei λ 500. Das sechste giebt Hagenbach auf F $^{9}/_{10}$ G, das siebente auf G an (Fig. 177 Curve 1 giebt das Ansehen des Spectrums frischer Chlorophylltinktur bei Tageslicht. Bei hinreichender Verdünnung erkennt man Streif VI auch ohne Sonne. Curve 2 zeigt das Spectrum der älteren Tinktur.).

Sehr starke Lösungen von Roh-Chlorophyll absorbiren alles Blau und Grün und erscheinen deshalb im durchfallenden Lichte roth bis braunroth.

Die vier ersten Absorptionsbänder des Roh-Chlorophylls sind stets leicht erkennbar, die drei brechbareren nur bei Verdünnung.**) Die Lage der Bänder ist nach dem Lösungsmittel verschieden. Temperaturerhöhung bringt die Bänder zum Verschwinden. Die entfärbende Wirkung des Lichts

---

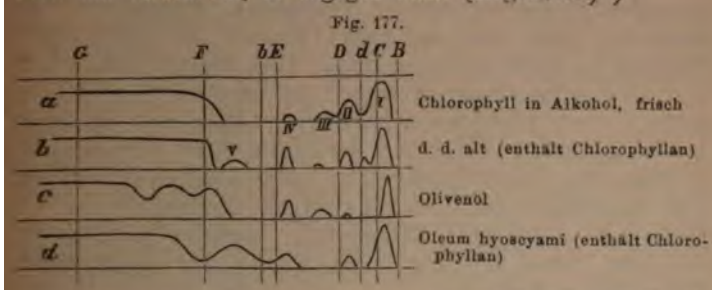
*) Wir müssen uns hier wegen Mangel an Raum auf die Erörterung der wichtigsten Kennzeichen des Chlorophylls für die Analytiker beschränken und können auf die zahlreichen physiologisch wichtigen Details über Chlorophyll, dessen Literatur enorm angeschwollen ist (Tschirch führt — vergl. S. 416 Anm. 1 — gegen 600 Arbeiten auf!), nicht einlassen.

**) In $1^{1}/_{2}$ Jahr alten Chlorophylllösungen fand Verfasser noch einen Streif, der mit der d-Linie zusammenfällt.

vermindert die Breite der drei ersten Bänder und vermehrt die des vierten. Zugleich wird das erste Band etwas gegen das rothe Ende, die drei folgenden etwas gegen Violett verschoben, während im Grün ein neues Band neben dem vierten auftritt (Kraus).

In Aetherlösungen erscheinen I, III und IV nach Ultraroth hin verschoben, II dagegen nicht (Hagenbach) *)

Fig. 177.



Schon J. Müller beobachtete, dass viele fetten Oele die Streifen des Chlorophylls zeigen und kann man sie daran erkennen, wenn sie fremden Stoffen, z. B. thierischen Fetten beigemengt sind. Olivenöl (besonders die schlechteren Sorten) und Leinöl geben drei Absorptionsbänder, ein sehr dunkles im Roth, ein schwaches im Orange und ein etwas stärkeres im Grün; Sesamöl zeigt nur einen schwachen Streifen im Roth,

*) Reinke (botan. Zeitung 1887) erklärt das Band III für ein subjectives, entstehend durch den Contrast mit den benachbarten besonders hellen Theilen des Spectrums und belegt diese Anschauung durch Messung mit dem Glahn'schen Photometer, welches in Band III kein Absorptionsminimum erkennen liess.

Wir können uns dieser Anschauung insofern nicht anschliessen, als bei gleichzeitigem Betrachten des Absorptionsspectrums des Chlorophylls neben dem gewöhnlichen Tageslichtspectrum durch den Universalapparat das Absorptionsband III, durch Vergleichung mit dem benachbarten Spectrum sich in auffälliger Weise kenntlich macht. Wäre keine Absorption vorhanden, so müsste das Absorptionsspectrum an Stelle von III ebenso hell erscheinen, ja eigentlich noch heller als das Nachbarspectrum, da letzteres in Folge der doppelten Spiegelung etwas dunkler ist. Auch die Verschiebung, welche der Streif III in Aether, ferner durch Säure erleidet, spricht für seine objective Existenz. Auch Tschirch hält dies Band nicht für ein subjectives.

Ricinusöl zeigt keinen Streifen. Das Spectrum des Olivenöls ist in Curve c Fig. 177 abgebildet; das zweite Band im Olivenöl zeigt sich im Vergleich zu frischer Chlorophylllösung sehr geschwächt, so dass es nur in Schichten von 4 cm Dicke zu erkennen ist.*)

Beim Bleichen des Oels im Licht verschwinden die meisten Streifen; nur das erste Band soll bleiben (s. u. jedoch die gegentheilige Beobachtung des Verfassers). Dasselbe ist so beständig, dass man es nach Chautard in Chlorophylllösungen 1 : 10,000 erkennen kann. (Bei welcher Dicke? V.)

Das grüne Oleum hyoscyami der Apotheken zeigt den ersten Chlorophyllstreifen viel breiter und dunkler als Olivenöl, selbst bei nur 1 cm Dicke; der dritte Streif war dagegen in Folge des Chlorophyllangehalts kaum sichtbar (Curve d). Von ätherischen Oelen fand Tschirch Chlorophyll nur in dem (nicht destillirten) Bergamottöl. Derselbe zeigte auch, dass das grüne Cajeputöl durch Kupfer und nicht durch Chlorophyll gefärbt ist.

Nach Doumer und Thibaut lassen sich die fetten Oele nach dem Absorptionsspectrum in 4 Klassen theilen. 1) Solche, welche das Spectrum des Chlorophylls zeigen, wie Oliven-, Hanf- und Nussöl. 2) Solche, welche durchaus kein Spectrum besitzen, alle Strahlen gehen unabsorbirt hindurch; hierher gehören Ricinusöl und die Oele bitterer und süsser Mandeln. 3) Oele, welche alle chemischen Strahlen absorbiren; hierher gehören sehr viele, und ihr Spectrum ist charakteristisch. Bei der Untersuchung findet man, dass der warme Theil des Spectrums (roth, orange, gelb und die Hälfte des grünen Feldes) unverändert bleibt, dass jedoch die Hälfte des übrigen Theiles absorbirt erscheint, so dass das Spectrum, anstatt sich nach Blau, Indigo und Violett fortzusetzen, plötzlich bei Grün aufhört. Hierher gehören Raps-, Rübsen-, Lein- und Senföl. 4) Diese Classe scheint nur eine Modification der vorigen zu sein. Die Absorption erstreckt sich bandweise über den chemischen Theil des Spectrums, anstatt vollständig zu sein, wie im vorhergehenden Falle. Hierher gehören

*) Nach monatelangem Stehen im Licht zeigt Olivenöl den I-Streifen nicht mehr, sondern nur die beiden Streifen zur Rechten und zur Linken von F. (Verfasser.)

Sesam-, Erdnuss-, Mohn- und Baumwollsamenöl. (Les Corps gras industriels [1885] 240.]

Chlorophyll lässt sich in den Exkrementen und im Darminhalt aller Herbivoren nachweisen, selbst die spanischen Fliegen des Handels enthalten es (Tschirch). Es ist aber auch einigen unzweifelhaft zu den (niederen) Thieren gehörigen Organismen eigen. (Engelmann.)

Chlorophylle verschiedener Herkunft verhalten sich oft verschieden. So erhielt Verfasser die Reaction 1 Fig. 178 mit Graschlorophyll.*) Chlorophyll von Buchenblättern in Alkohol gab dagegen den Streif IV äusserst schwach. Dagegen I, II, III wie Gras. Nach 10 Tagen war aber Streif III verschwunden, dafür Streif IV aufgetaucht. Der Unterschied beruht nach Tschirch auf verschieden starker Chlorophyllanbildung.

Merkwürdig ist die Wirkung von HCl auf Chlorophylllösung. Ein Tropfen derselben klärt das Roth auf, macht die verschwommenen Streifen schärfer, rückt II und III nach links, verstärkt II und IV bedeutend (Curve 2) und bringt den Streifen V schwach zum Vorschein. (Es ist Phyllocyaninsäure bez. Chlorophyllan entstanden.)

Zusatz von Ammon zu der sauren Lösung bringt den Streif V (Curve 2) kräftig heraus, macht Umgebung von IV lichter und III schwächer.

Das Chlorophyll der Pflanzenblätter bildet sich nur im Licht. Das Chlorophyll der Coniferen bildet sich aber auch im Dunkeln. Dennoch sind beide optisch identisch.

Bei dem grünen Chlorophyll der wilden Weinblätter fand Verfasser in Alkohollösung nur die Streifen I, III u. IV.

Das rothgewordene Blatt ergab mit Alkohol eine schöne rothe Lösung, die nicht die Spur von Chlorophyllstreifen zeigte, dafür aber ein Band im Grün, sehr ähnlich Fuchsin. Bei sehr dicken Schichten treten die Chlorophyllbänder hervor.

Durch Zusatz von Ammon wurde die rothe Lösung grün und absorbirte dann Roth durch zwei schwache Streifen, einer zwischen D und d, der andere zwischen C und a. Durch

*) Das Spectrum ist in Fig. 178 in etwas grösserem Massstabe gezeichnet unter Benutzung von leicht kennbaren Hilfslinien zwischen D und E, die bereits p. 372 Anmerkung erwähnt sind.

Säure wird die ursprüngliche rothe Farbe wieder hergestellt. Diese Reaction ist den in den Blättern entstandenen Anthocyan eigen. (Tschirch.)

Wir haben hier übersichtlich die wichtigsten Reactionen des Roh-Chlorophylls d. h. eines Blattauszuges zusammengestellt. Es geht aus denselben hervor, dass das Verhalten desselben kein einheitliches ist und daraus schliesst man auf die zusammengesetzte Natur des Körpers. Ueber die Bestandtheile des Chlorophylls sind äusserst zahlreiche Untersuchungen gemacht worden. Schunck hält das Chlorophyll für ein Glücosid (Chem. Centralbl. 15 [1884] 103). Liebermann (Wien) sucht nach optisch chemischen Kennzeichen, die eine Analogie des Chlorophylls mit dem thierischen Blut ergeben sollen (s. p. 127 und Ber. d. Wiener Acad. 1876 p. 599, 615). Die Aehnlichkeit, welche er aber findet, ist nicht grösser, als jene zwischen Carmin und Blut, aus welcher man auf eine chemische Uebereinstimmung bis jetzt noch nicht zu schliessen gewagt hat. Nach Tschirch ist Chlorophyll jedenfalls stickstoffhaltig, aber eisenfrei.

Von neueren Untersuchungen haben die von Tschirch die eingehendste Auskunft über die Zusammensetzung des Roh-Chlorophylls gewährt. Es ist hiernach unzweifelhaft, dass in der Chlorophylltinctur d. h. den Blattauszügen bereits veränderter Blattfarbstoff vorliegt und dass derselbe ein Gemenge verschiedener Farbstoffe bildet. Wir verdanken Herrn Dr. Tschirch nachstehende übersichtliche Darstellung.*)

Nur derjenige Körper ist vorläufig als Reinchlorophyll zu betrachten, dessen Spectrum mit dem der lebenden Blätter in den wesentlichsten Punkten übereinstimmt. Tschirch hat daher zunächst das Spectrum lebender Blätter einem genauen Studium unterzogen.**)

*) Siehe auch Tschirch's Abhandlung in Wiedemann's Annalen XXI 1884 p. 370 und Untersuchungen über das Chlorophyll, P. Parey 1884, die einen eingehenden Litteraturnachweis enthalten.

**) Wir geben hier die annähernde Lage der Maxima der Streifen nach Tschirch's Figur:

		I.	II.	III.	IV.	V. (IVb.)
Blätterspectrum	λ	670	624	586	545	494
Reinchlorophyll	„	654	610	574	530	—
Alkalichlorophyll	„	a. 665, b. 640	595	555	530	—
Chlorophyllan (Phyllocyaninsäure)	„	656	605	565	540	500

Fig. 178 Curve 3 zeigt nach seinen objectiven Darstellungen [s. Fig. 179 No. 1. 2] eine Curven-Zeichnung des Blattspectrums. Wesentlich ist die relative Breite von Band III und die Schmalheit von IV, welches, wie auch Reinke angiebt, nur „rudimentär" entwickelt ist. Die Intensitätsscala der Bänder in der weniger brechbaren Spectrumshälfte ist, vom dunkelsten beginnend, I, II, III, IV; Band II und III sind etwa gleichdunkel.

Fig. 178.

Durch diese charakteristischen Eigenschaften ist das Blattspectrum von dem des alkoholischen Chlorophyllauszuges, dessen Chlorophyll durch den sauren Zellsaft bereits eine partielle Umwandlung in das Chlorophyllan (Hoppe-Seyler's) erlitten hat, verschieden. Bei den Chlorophyllauszügen liegen die Bänder zwar ungefähr an denselben Stellen, die Intensitätsscala ist aber, vom dunkelsten beginnend: I, II, IV, III.*)

Ein alkoholischer oder ätherischer Blattauszug eignet sich daher so schlecht wie möglich zu Studien über Reinchlorophyll. Er eignet sich aber auch aus einem anderen Grunde nicht dazu. Er besteht nämlich gar nicht aus einem Körper, sondern aus drei gemischten Farbstoffen: dem Chlorophyll (in engerem Sinne), sowie je nach dem Alter und der Zersetzung verschiedenen Mengen Chlorophyllan und dem Xanthophyll.

Tschirch lässt das Chlorophyll durch ganz verdünnte Säuren

*) Untersuchungen über das Chlorophyll Berlin bei Parey 1884.

oder den Sauerstoff der Luft zu Chlorophyllan oxydiren, dieses alsdann auskrystallisiren und die so gewonnenen, wiederholt umkrystallisirten braunen Nadeln und Blättchen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub im Wasserstande reduciren.

Durch diesen Process erhält man einen prachtvoll smaragdgrünen Körper, der beim Verdunsten des Lösungsmittels in fast schwarzen Lamellen zurückbleibt. Die stark roth fluorescirende Lösung besitzt ein Absorptionsspectrum, welches, abgesehen von der gleichsinnigen Verschiebung aller Streifen gegen blau*) und dem beim Blatte zu beobachtenden Streifen zwischen b und F, der den das Chlorophyll begleitenden gelben Farbstoffe (Xanthophyll) zukommt, vollständig mit dem der lebenden Blätter übereinstimmt. Bemerkenswerth ist die relative Breite von III, die geringe Intensität von IV und die continuirliche bandfreie Endabsorption (Fig. 178 Curve 4); ferner Fig. 179 No. 3 u. 4. Dieser Körper ist die Zinkverbindung des Reinchlorophylls.

Durch Oxydation liefert Chlorophyll Chlorophyllan, durch Kalilauge wird es in Kalichlorophyll (chlorophyllinsaures Kali), durch concentrirte Salzsäure (nach vorheriger Bildung von Chlorophyllan) in Phyllocyanin und Phylloxanthin**) gespalten. Das Reinchlorophyllzinksalz bildet schwarze Lamellen mit blauer Oberflächenfarbe. Dieselben lösen sich nicht in Wasser, schwer in geschmolzenem Paraffin, leicht in Alkohol, fetten und ätherischen Oelen, sehr leicht in Aether und Benzin. Die prachtvoll rein grünen Lösungen sind viel lichtbeständiger als Blattauszüge, werden aber mit der Zeit auch braun. Kohle und Thonerdehydrat fällen den Farbstoff. Man stellt das Zinksalz des Reinchlorophylls jetzt aus der Phyllocyaninsäure (s. u.) dar.

Die das Chlorophyll begleitenden stickstofffreien gelben Farbstoffe, Xanthophyll, besitzen drei Bänder im Blau (oder vielmehr zwei Bänder und Endabsorption, vergl. Fig. 179, 5 und 6) Band 1 des Xanthophylls sieht man auch im Blattspectrum [es bildet das Band V Curve 3]; Band 2 konnte Tschirch in Folge der übergreifenden Endabsorption des Reinchlorophylls und der relativen Dunkelheit des Blau, selbst bei concentrirtem Sonnenlicht, beim Blatte nicht deutlich sehen.***) Hagenbach hat auch dies Band bei lebenden Blättern gefunden.†)

Band V und VI des Spectrums lebender Blätter gehören daher nicht dem Reinchlorophyll, sondern dem dieses begleitenden Xanthophyll an. Das Blattspectrum ist daher ein durch Uebereinanderlagerung entstandenes Mischspectrum zweier Farbstoffe.

Da im blauen Theile des Blattspectrums und den Blattaus-

---

*) Dieselbe dürfte sich durch die Kundt'sche Regel am besten erklären.

**) Bezüglich der Details vergl. Tschirch, Unters. über das Chlorophyll.

***) Auch Kraus und Reinke sahen dasselbe nicht.

†) Hagenbach, Pogg. Ann. 146. p. 510. 1872.

zügen die Endabsorption des Chlorophylls über den Xanthophyllbändern liegt, so ist es erklärlich, warum Vierordt und Wolkoff im Blau die quantitativ stärkste Absorption beobachteten.*)

Die Streifen in der weniger brechbaren Spectrumshälfte, die man bei sehr dicken Schichten auch bei den gelben Farbstoffen der Blätter und Blüthen beobachtet, rühren von geringen Chlorophyllbeimengungen her.

Das von Hoppe-Seyler**) entdeckte Chlorophyllan ist nach Tsch. ein Derivat des Chlorophylls (vergl. auch S. 420). Es entsteht durch Einwirkung schwacher Säuren auf den Chlorophyllfarbstoff. Da in den Blättern selbst stets saure Zellsäfte enthalten sind, so bildet es sich bereits beim Extrahiren der Blätter mit Alkohol. Es ist identisch mit dem modificirten Chlorophyll (Stokes)[1]) dem Säurechlorophyll der Autoren[2]) — halbsaures und halbmodificirtes Chlorophyll entsteht durch partielle Chlorophyllanbildung —, dem Acidoxanthin (C. Kraus)[3]), dem krystallisirten Chlorophyll Gautier's[4]) und Rogalski's[5]), dem reinen Chlorophyll Jodin's[6]), dem gelben Chlorophyll Sorby's[7]), dem Hypochlorin Pringsheim's[8]), dem Chlorophyllkrystallen Borodin's[9]) (?), sowie ferner mit dem Filhol'schen Niederschlage (durch Zusatz organischer Säuren zu Chlorophylltinctur entstehend).[10]) Es entsteht bei der winterlichen Verfärbung einiger immergrüner Coniferen [11]) und wenn man Blätter mit saurem Zellsaft verdunkelt.[12]) Jeder Blattauszug zersetzt sich mit der Zeit unter Chlorophyllanbildung. Die Zersetzung geht um so schneller vor sich, je saurer der Zellsaft der verwendeten Blätter, je sauerstoff-, resp. ozonreicher das angewandte Lösungsmittel, und je länger die Lösung dem Lichte ausgesetzt ist.

Die Lösung des Chlorophyllans ist gelb und besitzt ein charakteristisches Spectrum (Fig. 178 Curve 6), welches schon

*) Nach den Untersuchungen von Engelmann und Reinke liegt das Maximum der Assimilationscurve, entgegen den früheren Untersuchungen, im Streifen I des Chlorophylls — nicht im Gelb. Engelmann fand ein zweites Maximum im Blau, welches jedoch Reinke nicht beobachten konnte.

**) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3. p. 339.

[1]) Stokes, Pogg. Ann. Ergb. 5. p. 218. 1854. — [2]) G. Kraus, Sachsse u. a., das „acid" und „half acid" der Engländer. — [3]) C. Kraus, Wollny's Forschungen auf dem Gebiete der Agriculturphysik 1. p. 77. 1873; Flora 1875. p. 156. — [4]) Gautier, Comp. rend. 89. p. 862. 1879. — [5]) Rogalski, Comp. rend. 90. p. 881. 1880. — [6]) Jodin, Comp. rend. 59. (2) p. 859. 1864. — [7]) Sorby, Quat. Journ. of science 24. p. 64. 1871. — [8]) Pringsheim, Berl. Monatsber. 1879. — [9]) Borodin, Botan. Zeitung p. 608. 1882. — [10]) Filhol, Comp. rend. 79. p. 612. 1874. — [11]) Deren Entstehungsbedingungen namentlich Kraus, Haberlandt und Askenasy erforscht haben. — [12]) Vgl. Frank in Sitzungsber. d. botan. Ver. d. Prov. Brandenb. 24.

Hoppe-Seyler kurz beschrieben. Dasselbe stimmt im Wesentlichen mit dem Spectrum der schwach angesäuerten Chlorophylltinctur (2) überein, bis auf die Xanthophyllbänder.

Verschiebung der Streifen, Abblassen eines (III), und Verdunkeln zweier derselben (II und IV) und das Auftreten eines neuen (V in der Curve 6) bilden die charakteristischen Unterschiede, welche dasselbe vom Reinchlorophyllspectrum unterscheiden.*)

Das Spectrum des von der Lösung ausgestrahlten Fluorescenzlichtes besteht aus homogenem Roth der Wellenlängen $\lambda = 640$ bis $\lambda = 680$. Es besteht aus zwei ungleich breiten hellen Bändern, mit einem Lichtminimum um $\lambda = 650$. Das Spectrum ist schmäler als das der Reinchlorophylllösung. Bei dieser erstreckt sich dasselbe von $\lambda = 620$ bis $\lambda = 680$. Das Lichtminimum liegt hier zwischen $\lambda = 650$ und $\lambda = 640$.

Das nach dem blauen Ende zu liegende Lichtband des Fluorescenzspectrums ist also bei der Umwandlung des Chlorophylls in Chlorophyllan schmäler geworden.

Das Chlorophyllan krystallisirt in Nadelbüscheln oder Aggregaten rechtwinkliger Tafeln, welche (in directem Sonnenlicht) sehr schöne Polarisationserscheinungen zeigen. Die Farbe der Krystalle ist braun. Sie lösen sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzin.

Die Lösung des Chlorophyllans eignet sich, da sie sehr scharfe und dunkle Absorptionsbänder besitzt, ausserordentlich zu Studien über die Verschiebung der Bänder — weit besser, z. B. als Roh-Chlorophylllösung.

Phyllocyaninsäure. Erwärmt man das Chlorophyllan mit conc. Salzsäure, so löst sich dasselbe mit blauer Farbe: es entsteht Phyllocyanin, dessen Spectrum dem des Blattes sehr ähnlich ist.

Bei Behandeln des Roh-Chlorophylls mit Salzsäure findet eine Spaltung statt. Es entsteht in erster Linie aber auch Chlorophyllan, das sich mit blauer Farbe in der Salzsäure löst; daneben Phylloxanthin. Auf diesen Punkten beruht der alte Fremy'sche Versuch.

Setzt man zu der blauen, etwas roth fluorescirenden Phyllocyaninlösung viel Wasser, oder dampft man dieselbe ein, so erhält man einen gelbbraunen Körper, der sich leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien löst: die Phyllocyaninsäure $C_{24}H_{47}N_4O$[illegible].

Dieser Körper besitzt (Curve 6) ein Spectrum, welches genau mit dem des Chlorophyllans übereinstimmt. Es ist Tschirch gelungen, diesen Körper rein, d. h. so gut wie aschefrei, herzustellen und legt T. daher diesen Körper und nicht das Chlorophyllan, welches nach T. sehr wahrscheinlich ein Gemisch von farblosem Cholesterin und Phyllocyaninsäure ist, allen seinen

*) Das Chlorophyllanspectrum ist genau untersucht und abgebildet bei Tschirch, Untersuchungen über das Chlorophyll Taf. 3 Fig. 37.

en Untersuchungen und auch der quantitativen Bemnung des Chlorophylls in den Blättern zu Grunde. Phyllocyaninsäure sehr nahe verwandt mit dem Chlorophyll nd durch Zinkstaub gleichfalls in die Zinkverbindung des chlorophylls übergeht, so eignet sie sich hierzu vortrefflich. uf vergleichendem spectralanalytischem und rein chemischem Wege erhaltenen Gehaltszahlen stimmen überein und liess sich feststellen, dass in den Blättern (auf aschefreie Trockensubstanz bezogen) 2,5—4,5 % aschefreies Reinchlorophyll enthalten sind — oder auf die Blattfläche bezogen 0,5—1 g pro qm Blattfläche. Die Phyllocyaninsäure bildet schwarze von der Fläche stahlblau schillernde Lamellen. Eine Lösung von 1 : 100 000 ist noch lichtbraun gefärbt und giebt bei einer Schichtendicke von 20 mm noch das Phyllocyaninsäurespectrum. Eine Lösung des Reinchlorophylls (aus der Zinkverbindung berechnet) von



1 : 100 000 ist noch schön smaragdgrün. — Die Phyllocyaninsäure ist das „reine Chlorophyll“ von Berzelius, Harting, Mulder und Pfaundler und vielleicht identisch mit der Chlorophyllansäure Hoppe-Seyler's.

Alkalichlorophyll. Behandlung mit Alkalien ruft, wie schon Chautard zeigte, charakteristische Veränderungen am Chlorophyllspectrum hervor. Der Streifen im Roth, den Tsch. weil er sonst relativ beständig ist und bei der bis ins Unendliche gehenden Mannigfaltigkeit in den spectralanalytischen Eigenschaften der — wie sich jetzt herausgestellt hat — sehr zahlreichen Körper der Chlorophyllgruppe meist unverändert erhalten bleibt, das „stabile Band“ genannt hat — erscheint hier gespalten und stark nach Blau verschoben. Die anderen Bänder sind gleichfalls gegen Blau verschoben und erscheinen nur matt (Fig. 178 Curve 5). Die Bänder II—V nennt Tsch., da sie eine geradezu frappirende Mannigfaltigkeit in Bezug auf Lage und Intensität bei den verschiedenen Körpern der Chlorophyllgruppe zeigen: „labile Bänder.“

Da es Tsch. bisher nicht gelang, einen constanten Gehalt an Kalium aus dem gebildeten grünen Körper zu beseitigen, so hält er ihn für das Kalisalz einer Säure, die er Chlorophyllinsäure nennt. Spectroskopisch gleicht er den grünen Körpern Sachsse's, die dieser Phyllocyanine nannte, vollkommen und ist wohl mit diesen identisch.

Die Lösung des Kalichlorophylls ist dunkelsmaragdgrün und fluorescirt stark roth. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes zeigt gleichfalls nur homogenes Roth, das Band ist aber, wie das Absorptionsband I, stark gegen Blau verschoben. Es besteht aus zwei sehr ungleich lichtstarken Streifen. Streifen 1, der dunklere, liegt von $\lambda = 670$ bis $\lambda = 655$, dann folgt ein Lichtminimum von $\lambda = 655$ bis $\lambda = 650$, dann ein breiter heller Streif von $\lambda = 650$ bis $\lambda = 623$. Der Rand gegen Gelb ist verwaschen (Curve 5).*)

Parallel mit den spectroskopischen Veränderungen, die Chlorophyll bei Behandlung mit Kalilauge erleidet, gehen chemische: der Farbstoff ist unlöslich in Aether, aber sehr leicht löslich in Wasser geworden. Die bei den verschiedenen Reactionen aus dem Kalichlorophyll entstehenden Körper besitzen durchaus anderes spectroskopisches Verhalten, wie die durch die gleichen Reagentien aus Reinchlorophyll gebildeten Körper.

Durch Erwärmen einer chlorophyllinsauren Kalilösung mit überschüssiger Kalilauge auf 210° im Paraffinbade wird die dunkelsmaragdgrüne Lösung dunkelpurpurroth. Behandelt man die Lösung mit Aether und Salzsäure, so tritt in den ersteren eine prachtvoll rubinrothe Säure über, die Tsch. Phyllopurpurinsäure genannt hat. Die Lösung derselben in Alkohol zeigt ein besonderes Spectrum mit Streifen Ia λ 650, Ib 625, II 580, III 550, IV 500. Der stärkste Streif ist III, dann folgen II, IV, Ia, Ib.

---

*) Vergl. auch Tschirch a. a. O. Taf. 3 Fig. 40.

Die Lösungen aller Körper der Chlorophyllgruppe fluoresciren (meist stark) roth, nur das Kupfersalz der Phyllocyaninsäure, das sich stets bildet, wenn man Pflanzenauszüge in Kupferblasen destillirt, nicht.

Zum näheren Verständniss der Tschirch'schen Erläuterungen fügen wir seine Originalfigur Fig. 179 bei, die uns der Autor freundlichst zur Disposition gestellt hat und die in objectiver Darstellung die Spectra der einzelnen Chlorophyllderivate veranschaulicht.

Ueber das Chlorophyll und die Reduction von Kohlensäure durch die Pflanzen im Licht veröffentlicht Timiriazeff noch Folgendes. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Chlorophyll mit nascirendem Wasserstoff (Zink und Essigsäure) erhält man ein Reductionsproduct, dessen verdünnte Lösung strohgelb gefärbt ist. Diese Substanz besitzt ein Spectrum, das charakterisirt ist durch die Abwesenheit des Streifens I in Roth, welchen man bis jetzt als allen Chlorophyllderivaten zukommend ansah. Die zweite Eigenthümlichkeit dieses Spectrums ist ein breiter Streifen, der den Platz des Streifens II und der Zwischenräume zwischen I und II und zwischen II und III einnimmt.

Das Reductionsproduct oxydirt sich an der Luft unter Grünfärbung, indem es wieder in Chlorophyll übergeht. Diese Oxydation erfolgt sehr schnell und selbst in einer Atmosphäre, welche nur Spuren von Sauerstoff enthält, wie das Erscheinen des Streifens I anzeigt. Man könnte sich dieser Lösungen als empfindliches Reagens beim Nachweis minimaler Spuren von Sauerstoff bedienen. Die Lösungen des Körpers, welchen T. Protophyllin nennt, lassen sich nur in geschlossenen Röhren aufbewahren.

Das Protophyllin ist ein energisches Desoxydationsmittel, durch dessen Verhalten vielleicht das Phänomen der Reduction von Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile erklärt werden kann. Thatsächlich grünen die in Röhren, welche Kohlensäure enthalten, eingeschlossenen Protophyllinlösungen am Licht sehr schnell unter Bildung von Chlorophyll, während sie im Dunkeln ihre Farbe behalten. Ebenso verändern sie sich nicht, weder im Dunkeln, noch im Sonnenlicht, in mit Wasserstoff gefüllten Röhren. Zu entscheiden ist noch, ob diese Oxydation, diese Chlorophyllbildung, sich auf Kosten der Kohlensäure vollzieht und ob das Protophyllin in den lebenden Pflanzen gebildet wird.

Wird die Reduction des Chlorophylls weiter getrieben, so entsteht eine neue Substanz mit charakteristischem Spectrum, und das Endresultat bildet die völlige Entfärbung und Zerstörung des Farbstoffs. Nur der in der ersten Reductionsphase gebildete Körper kann durch nachfolgende Oxydation wieder in Chlorophyll übergehen. (Compt. rend. 1886. 102, 686.)

Ueber neueste uns während des Drucks zugegangene Untersuchungen betreffs Chlorophyll berichten wir im Anhang.

§ 271. **Saftgrün** (Blasengrün), der grüne Farbstoff, der aus den Kreuzbeeren gewonnen wird, löst sich schwer in

Alkohol und Aether, wohl aber in Wasser; er löscht die linke Seite des Spectrums aus, absorbirt allmählich abnehmend bis F. Roth wird nur wenig absorbirt. Mit NH_3 wird er stark gelbgrün und die Absorption rückt dann weiter vor nach Grün hin, Streifen erscheinen nicht (sehr bestimmter Unterschied vom Chlorophyll). Mit NO_3H zeigt er keine Veränderung, mit Fe_2Cl_6 wird er etwas dunkler.

Ein deutlicheres Absorptionsspectrum giebt die Lösung des Farbstoffs in Alkohol, sie zeigt einen Streif zwischen d u. D.

IV. Natürliche und künstliche Weinfarbstoffe.

§ 272. **Weinfarbstoffe.** Die optische Untersuchung der Weinfarbstoffe und der Färbemittel, die man benutzt, um Weisswein das Ansehen von Rothwein zu geben, ist für den Handel von besonderem Interesse insofern, als dieselben ein Mittel gewähren, reinen Rothwein von künstlichem zu unterscheiden. Natürlicher Rothwein wird erzeugt durch Abgährung des Mostes über blauen Weinbeerenhäuten. Die Gährung des Mostes ohne solche liefert Weisswein. Der Farbstoff, der hierbei aus der Beere extrahirt wird, erleidet bei der Gährung wesentliche Veränderungen, die mit dem Alter des Weines fortschreiten, so dass die schöne rothe Farbe mit der Zeit mehr und mehr gelblich wird. Zu gleicher Zeit wird der Farbstoff zum Theil unlöslich und scheidet sich als Bodensatz in Flaschen und Fässern aus. Bei dem Mangel an farbstoffreichen Beeren sucht man Rothwein durch Zusatz von Alaun, welcher den Farbstoff bedeutend intensiver macht resp. durch Zusatz künstlicher Farbstoffe zu schönen oder aber Weisswein direct durch Kunstfärbung in Rothwein umzuwandeln. Das letztere Verfahren ist als strafbar zu bezeichnen. Denn der Rothwein ist nicht nur durch seine Farbe vom Weisswein verschieden, sondern auch durch den Gehalt an Gerbstoff, durch den Mangel an Blume, welche die gesundheitlichen Wirkungen des Weines erheblich beeinflussen.

Man hat desshalb derartige Falsifikate durch chemische Hilfsmittel zu erkennen und von echten Rothweinen zu unterscheiden versucht. Hierbei hat man zu mannigfachen Reactionen gegriffen. So sollte z. B. Kupfervitriollösung nach Böttger reinen Rothwein entfärben, mit Malven gefärbten Wein dagegen violett färben. In ähnlicher Weise soll auch Barytwasser, Bleiessig unterscheidende Färbungen geben. Diese lassen aber sämmtlich im Stich, wenn neben dem künstlichen echter Weinfarbstoff vorhanden ist, d. h. wenn die Fälschung eine nur theilweise ist. Man hat desshalb seit Sorby versucht, präcise Kennzeichen für die natürlichen und künstlichen Weinfarbstoffe aufzufinden und hierbei auch das Spectroskop in Anwendung gebracht.

Auch Verfasser hat dasselbe mit gutem Erfolg versucht.

Dennoch hört man gegen die Anwendung des Spectroskops in der Weinanalyse starke Einwendungen.

Das Kaiserl. Gesundheitsamt hat sich enthalten, das Spectroskop bei der Weinanalyse zu empfehlen und wie dem Verfasser mitgetheilt wurde, geschah dieses desshalb, weil viele Chemiker mit dem Spectroskop nicht umzugehen wissen!!

Verfasser muss diese Anschauung als correct anerkennen. Die spectroskopischen Weinproben erfordern einen geschulten Spectroskopisten. Wer ohne die geringsten Kenntnisse in der Absorptionsspectralanalyse, ohne jegliche Vorübung in der Sache sofort an spectroskopische Weinuntersuchungen geht, der wird nicht reussiren und wird dann freilich den Misserfolg nicht sich, sondern der Methode oder den Instrumenten zuschreiben.*)

Bei der Entscheidung, ob das Spectroskop für Weinuntersuchungen empfehlenswerth sei oder nicht, kommt vor allen die Frage in Betracht:

Giebt es sichere spectroskopische Unterscheidungsmittel für natürliche und künstliche Weinfarbstoffe, welche sich für Untersuchung farbiger Weine eignen?

Diese Frage kann ganz unbedingt bejaht werden, ja noch mehr, man kann getrost behaupten, dass für den spectroskopisch geübten Chemiker die durch das Spectroskop zu findenden Unterscheidungsmerkmale sicherer und besser sind als alle andern.

Verfasser kann dieses um so zuversichtlicher aussprechen, als er nicht nur express zu Versuchszwecken mit Kunstfarbe ver-

---

*) So konnte man in dem Jahresbericht des Untersuchungsamts für Lebensmittel, Hannover 1878/79 einen kräftigen Ausfall gegen die spectroskopische Weinanalyse und speciell gegen die Anwendung des von Verf. empfohlenen Taschenspectroskops lesen. Für jene Kritik gilt das Motto: „Man ist gewohnt, dass die Menschen verhöhnen, was sie nicht verstehen.“

Verfasser hat jedes Jahr in seinem spectralanalytischen Practikum Gelegenheit zu sehen, wie Ungeübte sich bei Weinuntersuchungen anstellen. Statt mit Tropfen zu arbeiten, werden ganze Cubc. irgend eines Reagens zu der Probe gesetzt. Statt ganz allmählich zu verdünnen, wird sofort die zehnfache Masse Wasser zugegeben. Statt aufmerksam die Veränderungen des Spectrums zu verfolgen, wird ein flüchtiger Blick ins Spectroskop geworfen, wo möglich bei falsch eingestelltem Glase (s. § 38), so dass man gar nichts sieht u. dgl. m. Aber auf der andern Seite hat der Verfasser in seinem Practikum alljährlich Gelegenheit gehabt, die von ihm beschriebenen Reactionen von Andern bestätigt zu sehen und jederzeit zu beobachten, wie sie in sichern Händen sich bewähren, so dass von „subjectiver Auffassung“, wie man sie ihm vorgeworfen, keine Rede sein kann.

setzte Weine verwendet hat, sondern selbst hergestellte Weine, die er theils über Beeren-, theils über künstlichem Farbstoff aufgähren liess und die er mehrere Jahre bewahrte, um die Veränderungen, welche die Farbstoffe mit der Zeit durchmachten, zu studiren.*)

Die spectroskopische Unterscheidung gilt nun selbstverständlich nur für unzersetzte Farbstoffe. Haben dieselben mit dem Alter eine Zersetzung erlitten, so ist eben der Farbstoff in seinen ursprünglichen Eigenschaften nicht mehr vorhanden, man kann also auch für denselben geltende Reactionen nicht mehr erwarten.

So geht schon bei der Gährung eine bedeutende Aenderung des natürlichen Weinfarbstoffs vor sich, so dass manche Reactionen desselben sich nach der Gährung nur unvollkommen zeigen. Mit dem Alter verstärkt sich diese Veränderung mehr und mehr. Auf diese Umstände ist Rücksicht zu nehmen.

Man hat ferner eingewendet, dass Verfasser in der ersten Auflage dieses Buches spectroskopische Unterschiede zwischen Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstoff hingestellt habe, während durch Andrée's Untersuchungen (Archiv f. Pharmac. 216, 2. Heft 1880) die Identität beider Farbstoffe nachgewiesen sei.

Verfasser hält diese Identität für nicht erwiesen, denn der ganze Identitätsnachweis Andrée's beschränkt sich auf Erkennung ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse (in Gerbstoff- oder säurehaltigem Wasser) und ähnlicher Färbungen durch Ammoniak bei Heidelbeer- und Weinfarbstoff. Mit demselben Recht könnte man Blutfarbstoff und Carmin, spritlöslichen Phloxinäther und Naphtalinroth und eine ganze Reihe andrer total verschiedener Farbstoffe als identisch erklären. Spectroskopische Proben hat Andrée gar nicht gemacht.

Wer solche unterlässt und sich auf die stark trügerischen Farbenreactionen allein verlässt, der ist eben so übel daran, als derjenige, welcher aus der grünen Färbung einer Flamme auf die Anwesenheit von Baryt schliessen will, während bekanntlich noch verschiedene andere Stoffe die Flamme grün färben können.

Ebenso haltlos sind A.'s Behauptungen von der Unveränderlichkeit des Wein- resp. Heidelbeerfarbstoffs. A. hat aus alten Heidelbeeren denselben blauen Farbstoff ausgezogen wie aus jungen und folgert daraus dessen Unveränderlichkeit, als wenn nicht ein Theil des Farbstoffes der Zersetzung entgehen könnte.

Verfasser hat erneute Proben mit frischen blauen Weinbeeren und Heidelbeeren angestellt, diese nach allen hier in Betracht kommenden Richtungen variirt und die spectroskopischen Unterschiede zwischen beiden Farbstoffen ganz unweifelhaft festgestellt.

---

*) Zur Anstellung nachfolgend beschriebener Reactionen benutzen wir Ammon spec. G. 0,96 vier- bis sechsfach verdünnt, Eisessig vier- bis zehnfach verdünnt, Alaunlösung 1 : 12.

§ 273. **Frischen Weinbeerfarbstoff** erhält man in Lösung durch Extrahiren blauer Beerenhäute mit Alkohol. Wässrige Lösung des Farbstoffs stellt man nach Sorby dar, wenn man die alkoholische Lösung bis zur Trockniss abdampft, den Rückstand in etwas Wasser löst, filtrirt und wieder in einer kleinen Schale bis zur Trockniss abdampft. Die Farbe kann viele Monate ohne bedeutende Veränderung als dicker Syrup aufbewahrt werden.

Der neutrale alkoholische Extract zeigt folgende Reactionen:

In ziemlicher Concentration löscht er fast das ganze Spectrum aus. Nur Roth geht hindurch. Man bemerkt aber bei allmählichem Verdünnen in den dunklen Theilen Absorptionsunterschiede, es zeigt sich eine Auflichtung zwischen D und d mit einer verstärkten Absorption bei d (Fig. 180 Curve 1), auch eine helle Stelle bei F. Bei weiterer Verdünnung tritt der schwache Streif bei d hervor, verschwindet aber bald; der starke Schatten zwischen E bis D nimmt dann eine undeutliche Zweitheilung an (2), bei noch weiterer Verdünnung tritt die Reaction 3 ein, die dem des vergohrenen verdünnten Rothweines ähnelt. Mit Weinsäure wurde die Farbe des verdünnten Extractes bedeutend intensiver und steigerte sich die Absorption im Blau und Grün.

Eine Spur NH_3*) färbt den verdünnten Extrakt, welcher für sich Reaction III liefert, grün. Die Lösung zeigt dann rothe Fluorescenz, eine dunkle Farbe und eine erhebliche Aenderung des Absorptionsspectrums (s. Curve 4). Charakteristisch ist ein starker Absorptionsstreif, der vor D anfängt und bis C reicht und dessen Maximum auf d liegt, ferner die starke Auslöschung in Blau.

Essigsäure stellt die ursprüngliche Farbe wieder her. Dieser NH_3-Streif auf d ist für frischen Weinfarbstoff charakteristisch; er findet sich auch in noch jüngeren vergohrenen Weinen wieder und unterscheidet Weinfarbstoff von den Surrogaten wie Heidelbeere, Malve etc.

Alaunzusatz wirkt ähnlich wie Säurezusatz, d. h. der

*) Eintauchen eines Glasstabs, welcher vorher in 6fach verdünntes Ammoniak (d. = 0,96) getaucht wurde, genügt. Ueberhaupt arbeite man hier stets tropfenweise. Ueberschuss der Reagentien kann zuweilen den Farbstoff ganz zerstören.

Extract wird bedeutend intensiver in der Farbe und gleichzeitig entsteht ein breiter Streif im Grün neben grösserer Durchsichtigkeit des Blau (5).

Setzt man eine Spur Ammon zu dem alaunhaltigen Extract, welcher Reaction 5 giebt, so entsteht wieder die Reaction 4.

Frischer Weinfarbstoff giebt somit mit Alaun (auch im neutralen Zustande) keinen Streif auf d D und liefert ferner mit Alaun und NH_3 keine andere Reaction als mit NH_3 allein.

Diese Thatsache unterscheidet den Wein sehr bestimmt von Malve, Heidel- und Ligustrumbeere und ähnlichen zur künstlichen Weinfärbung dienenden Fruchtsäften. Zu bemerken ist ferner, dass der alkalisch gemachte Wein bald blässer wird, gleichviel ob er Alaun enthält oder nicht (die Färbung des Heidelbeersaftes mit Alaun und NH_3 ist dagegen eine dauernde (s. u.).

Mit Bleiessig färbte sich der Extract grasgrün; mit $CuSO_4$-Lösung behandelt schön violett. Abgegohrener reiner Rothwein entfärbt sich z. Th. mit $CuSO_4$, ein Beweis für die Aenderung, welche der Farbstoff bei der Gährung erleidet.

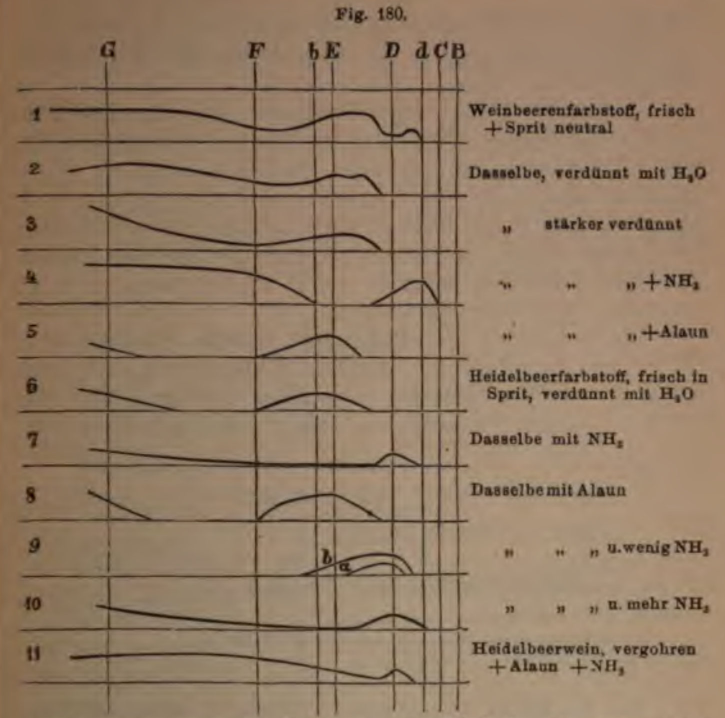
Schwefligsaures Natron zu einer Lösung des frischen Farbstoffs gefügt, die durch Ammoniak alkalisch gemacht war, erzeugt nach Sorby keine sofortige Wirkung; aber in einer Lösung, die durch Citronensäure angesäuert worden, bleicht es und hebt beinahe sofort die im Grünen bestehende Absorption auf, so dass die Lösung sehr blass wird.

Nach Sorby kommt der Weinfarbstoff auch bei der Moosbeere (Empetrum nigrum) vor; er geht leicht in eine unlösliche Modification über.

Nach Sorby verblasst die Farbe frischer Trauben in wässriger Lösung rasch, wenn aber diese verblichenen Lösungen bis zur Trockniss verdunstet werden, so kommt die frühere Farbe gänzlich zurück, und nach Zufügung einer starken Säure wird die Farbe ganz so dunkel, als wäre sie nie verblasst. „Hieraus geht hervor, dass das Verblassen nicht der Zersetzung zuzuschreiben ist, sondern Molecularveränderungen, die in verdünnten Lösungen schnell stattfinden.“

Der Farbstoff der gelbrothen Muskatellertrauben ist von dem der blauen verschieden. Er giebt

Fig. 180.



frisch eine gelbrothe Lösung mit Alkohol, die concentrirt ähnlich dem Eisenchlorid absorbirt, im verdünnten Zustande jedoch ein mehr weinähnliches Spectrum liefert. Mit NH_3 färbt er sich ähnlich der Lösung von rothem Blutlaugensalz und giebt dann einen Absorptionsstreif auf D, ganz ähnlich Heidelbeersaft (Curve 10). Mit Alaun wird die gelbrothe Lösung sehr schön weinroth und zeigt dann ein dem Rothwein (Curve 3) völlig analoges Spectrum.

Der Farbstoff der weissen Weine kommt hier nicht in Betracht.

§ 274. Reiner vergohrner Rothwein, selbst von Verf. hergestellt, unterscheidet sich in seinen Reactionen in manchen Punkten von dem reinen unvergohrnen Farbstoff der Beeren.

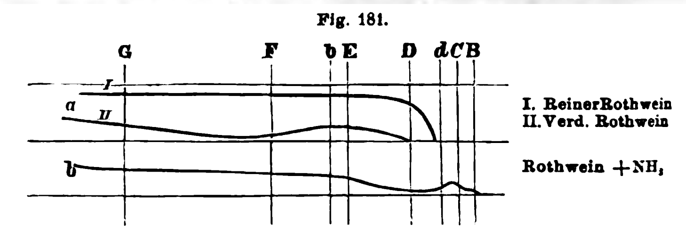
Die Aenderung des Farbstoffs bei der Gährung ist jeden-

falls Folge der Oxydation und da diese mit der Zeit mehr und mehr fortschreitet, so ändern sich auch die Absorptionsverhältnisse der Weine mit dem Alter.

Concentrirt löscht junger Rothwein das ganze Spectrum aus bis auf Orange (Fig. 181a I). Vierfach verdünnter Wein löscht Dunkelblau fast ganz aus, lässt Hellblau leicht durch, absorbirt aber Grün und Gelbgrün stärker. Die Absorption nimmt nach D hin wieder ab (Fig. 181a II). Das Roth geht unverändert durch. Aelterer Wein absorbirt das Blau stärker, das Grün schwächer, so dass von D ab links eine einseitige gleichmässige Absorption eintritt.

Mit Weinsäure oder Essigsäure versetzt, dunkeln reine Weine nur unbedeutend. Amylalkohol extrahirt durch Schütteln mit Wein langsam einen Theil des Farbstoffs. Ist der Wein alkalisch gemacht, so erfolgt keine Extraction.

Fig. 181.



Mit Ammoniak tropfenweise neutralisirt, ändert sich die Farbe der Weine in Dunkelgraugrün, und werden sie zugleich erheblich undurchsichtiger; man muss daher stärker verdünnen, um das Absorptionsspectrum deutlicher zu beobachten. Dieses ist jetzt ein total anderes: Indigo und Blau werden stark verschluckt, gegen Grün sinkt die Absorption und ist im Gelb und Orange am geringsten (Fig. 181 b). Im Orange zeigt sich zwischen den Linien C und d ein schwacher Absorptionsstreif. [Solches zeigten Vöslauer Weine (rein geliefert von Schlumberger), ferner Burgunder, Bordeaux]. In jungen Weinen erstreckt sich dieser Absorptionsstreif weiter nach D hin.

Bei einem andern vom Verf. selbst hergestellten Rothwein lag das Maximum des Streifs des alkalisch gemachten Weins auf d selbst,

Ein ungarischer Rothwein bester Herkunft, von Barkany in Kaschau, sehr farbenreich, zeigte beim Neutralisiren mit NH_3, mit resp. auch ohne vorherigen Alaunzusatz neben dem auffallenden Streifen auf d C noch einen schwachen auf D. Neutralisirt man den alkalischen Wein durch tropfenweisen Zusatz mit dem Original-Wein oder schwacher Essigsäure, so verschwindet der Streif d C. Vorher mit Alaun versetzt, erschien der alkalisch gemachte Wein mehr grünlich. Beim richtigen Treffen der Neutralisation wird mancher Wein auffallend grün.

Die Lage des Streifens des alkalisch gemachten Weins kann wie die aller Absorptionsstreifen (s. § 77) durch die Gegenwart von Alkohol etc. etwas schwanken. Er liegt aber stets mit seinem Maximum auf d oder zwischen d und C (Unterschied von Heidelbeere etc. etc.).*)

Im Lampenlicht treten diese Erscheinungen weniger charakteristisch hervor, daher bedient sich Verfasser bei diesen Reactionen lieber des Tageslichts.**)

Boettger publicirte (Zeitschrift für anal. Chemie 15, 102) ein Reagens auf reine Weine: Man verdünnt eine Probe des Weins mit der neunfachen Menge Wasser und versetzt den verdünnten Wein mit 1/3 seines Volumens concentrirter Kupfervitriollösung.***) Reiner Wein wird dadurch entfärbt. Diese Probe führt oft zu Irrthümern, wie alle auf blosse Färbungen gegründeten.

Faure sagt, dass reiner Weinfarbstoff durch Zusatz von Tannin und Gelatine vollständig ausgefällt wird.

Versetzt man 2 Cubctm. eines Rothweins mit 10 Tropfen Tanninlösung von 2 % und 6 Tropfen Gelatine von 2 % (bei sehr dunklen Weinen die doppelte Menge) und lässt den Niederschlag absetzen, so bleibt bei reinem Wein in der klaren Flüssigkeit nur ein schwacher rosa oder gelber Schimmer zurück, bei künstlich

*) Das Maximum der Streifen der übrigen alkalisch gemachten Fruchtsäfte liegt stets näher an D oder auf D selbst.

**) Bei trüben Tagen mag man die starke Petroleumlampe von Schuster & Baer, von 50 Kerzen Licht-Stärke als Lichtquelle benutzen.

***) Dieses Reagens auf echte Weine hat eigentlich zuerst Dietrich 1874 im Archiv für Pharmacie, Heft 11, p. 463 angegeben. D. sagt ferner: Mit Barytwasser werden echte Weine fast vollständig gebleicht, unechte veilchenblau bis blaugrün gefärbt. Diese Reactionen sind unsicher.

gefärbtem Wein dagegen eine merkliche rothe Färbung. Diese Reaction ist, wie Verfasser neuerdings an stark farbigen Naturweinen (Tyroler) constatiren konnte, jedoch nicht sicher. Junge, farbenreiche Tyroler Weine werden dadurch nur unvollständig entfärbt.

Alaun macht unter Umständen den Farbstoff des Weins intensiver ohne Bildung eines neuen Streifens. Häufig ist Alaun im Wein schon enthalten und erfolgt dann durch weiteren Zusatz dieses Salzes keine Veränderung (Prüfung auf Alaun s. u.).

Bleiessig (offizineller) 2 bis 4 Tropfen per Cubctm. Wein schlägt den Weinfarbstoff daraus vollständig unter differenten (meist grünen) Färbungen nieder.

Nach P. Cazeneuve (Compt. rend. 1886, p. 52) bildet der Weinfarbstoff als eine Art Tannin mit Metalloxyden Lacke; ein Ueberschuss von Metallsalz löst diese Lacke zum Theil auf, zum Theil wirkt er auch auf gegenwärtige Theerfarbstoffe ein. Die Metalloxyde nun sollen eine Trennung der letzteren vom natürlichen Weinfarbstoff ermöglichen.

Gelbes Quecksilberoxyd hält nach C. sowohl in der Kälte als auch in der Wärme den natürlichen Weinfarbstoff, die Cochenille und Pflanzenfarbstoffe vollständig zurück; 0,20 g genügen, um 10 ccm Wein zu entfärben. Hingegen lässt dasselbe bei der Filtration sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme hindurchgehen: die Sulfoverbindungen des Rosanilins, sogar wenn diese nur in Spuren vorhanden sind, ferner in der Wärme folgende Farbstoffe: Bordeauxroth B, lösliches Roth, Purpurroth, Croceïn 3 B, Bibricher Scharlach, Ponceau R, Ponceau B, Orange R, Orange RRR, Orange II, Orange RR, Tropäolin M, Tropäolin II, Gelb I, Echtgelb, Binitronaphtolgelb, Gelb NS. Diese Farbstoffe werden, selbst wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, vom Quecksilberoxyd nicht zurückgehalten. Theilweise scheinen zurückgehalten zu werden: Orange I, Safranin, Chrysoïdin, Methyleosin, Gelb II, Roth NN, Orange I, Ponceau RR. Vollständig werden zurückgehalten: Erythrosin, Eosin, J. Methylenblau, Coupier's Blau, Diphenylaminblau. Fuchsin wird dagegen niedergeschlagen.

Diese Versuche wurden mit wenig Farbstoff bei Gegenwart von Wein angestellt; Erythrosin wird aus wässriger Lösung nicht zurückgehalten, wohl aber, wenn Wein zugegen ist.

Bleihydroxyd. 2 g desselben, enthaltend 50 % Wasser, wurden zu 10 ccm Wein zugesetzt. Weinfarbstoff wird beim Schütteln in der Kälte in 1—2 Minuten gefällt oder sofort, wenn man bis zum Kochen erhitzt. Ausserdem werden alle Pflanzenfarbstoffe und Cochenille zurückgehalten. In Lösung bleiben: die Salze des Fuchsins, ferner Orange I, Safranin, Orange R und RRR, Tropäolin M und II, Chrysoindin, Chrysoin, Orange II, Methyleosin, Echtgelb, Binitronaphtolgelb, Gelb NS, Gelb I, Ponceau B. Theilweise zurückgehalten werden: Eosin J., Gelb II, Roth I, Ponceau RR; vollständig: Methylenblau, Coupiersblau, Diphenyl-

aminblau, Erythrosin. Im Gegensatz zu Quecksilberoxyd hält Bleioxyd zurück: Sulfoverbindungen des Rosanilins, Bordeauxroth B, Purpurroth und lösliches Roccellinroth

Sulfofuchsin wird theilweise absorbirt, nicht aber die gewöhnlichen Fuchsine, von denen C. mittelst dieses Reagens 0,00001 g in 10 ccm Wein nachweisen konnte.

Feuchtes Zinnhydrat ist gleichfalls ein sehr gutes Reagens auf Sulfofuchsin, wie auch auf die gewöhnlichen Fuchsine. C. verwandte auf 10 ccm Wein 2 g des Hydrats mit 75 % Feuchtigkeit. Es konnte noch 0,00001 g Sulfofuchsin und eine noch geringere Menge Fuchsin in 10 ccm Wein erkannt werden.

V. Weinfärbemittel.

§ 275. Als solche benutzt man namentlich Heidelbeere, Malvenblätter, Rainweidebeere (Ligustrum vulgaris), Fuchsin, auch wohl Rathanhawurzel, Kermesbeere (seltner Cochenille), Fernambuk, Lakmus*), die p. 432 genannten Farben etc.

Man hat die Schädlichkeit dieser Weinfärbungsmittel vielfach unterschätzt. Es ist nachgewiesen worden, dass u. A. Rosanilin in der That nachtheilig auf den Körper wirkt, selbst wenn es arsenfrei ist (Ritter und Felz); solches ist jedoch bei dem minimalen Farbequantum im Wein nicht von Belang. Harmlose Farbstoffe wie Heidelbeere, Kirsche, Malve, wirken gar nicht gesundheitsschädlich, wohl aber sehr nachtheilig auf die Haltbarkeit des Weins. Der Malvenfarbstoff ist so zersetzlich, dass eine Probe davon in alkoholischer Lösung sich nach Jahresfrist im Dunkeln freiwillig entfärbt. Weissweinmost damit aufgegohren, wurde, wie Verfasser erkannte, bald sauer und kahmig, während eine reine unter völlig gleichen Umständen vergohrene und aufbewahrte Mostprobe nicht säuerte. Auch Heidelbeere zersetzt sich in alkoholischer Lösung bald, wenn auch langsamer als Malve; besser hält sich Kirsche, am besten aber der Extract der Beere von Ligustrum vulgaris (in der Meissener Gegend Rainweide genannt), von dem weiter unten noch die Rede sein soll.

Dann ist in Betracht zu ziehen, dass ein künstlich, selbst mit einem harmlosen Farbstoff roth gefärbter Weisswein sich

*) Verfasser bespricht hier hauptsächlich diejenigen Färbemittel, welche spectroskopisch untersucht sind.

chemisch sehr wesentlich von wirklichem Rothwein unterscheidet durch die fehlenden Extractivstoffe der Beere, namentlich Tannin, durch das gegenwärtige Aroma u. s. w.

§ 276. **Heidelbeersaft.** In Bezug auf Heidelbeersaft unternahm Verfasser neuerdings Versuche, um die Aehnlichkeiten resp. Unterschiede zwischen diesem und Weinfarbstoff zu constatiren (s. o. p. 428). Er benutzte dazu sowohl frische Heidelbeeren, als auch getrocknete im Handel befindliche, in welchen der Farbstoff z. Th. in merklich veränderter Form enthalten ist.

Die frischen Heidelbeeren enthalten nicht blos gefärbte Beerenhäute, sondern auch gefärbten Saft (Unterschied von Weinbeeren). Sowohl der Saft als auch die ausgedrückten und gewaschenen Beeren (letztere nach Extrahiren mit Alkohol) wurden untersucht, und zwischen dem Beeren- und Saftfarbstoff kein Unterschied gefunden.

F r i s c h e r v e r d ü n n t e r H e i d e l b e e r s a f t absorbirt ähnlich verdünntem Weinbeerfarbstoff (vgl. Fig. 180 Curve 3 und 6) Maximum auf b, die Unterschiede sind gering.

Deutlicher treten sie aber bei vorsichtiger Neutralisation mit NH_3 hervor. Heidelbeersaft wird dadurch graugrün und giebt einen Streif auf D. Hier ist der Unterschied zwischen frischem Weinfarbstoff (Streif auf d Curve 4) und Heidelbeersaft (Streif auf D Maximum auf D $^1/_4$ d Curve 7) schon unverkennbar.

Im Verhalten zu je 1 Tropfen Alaunlösung per Cubc. zeigen beide Farbstoffe wieder Aehnlichkeiten, beide werden dadurch intensiver, ebenso ihre Absorption (vergl. 5 u. 8).

Verschieden aber ist ihr Verhalten, wenn man die alaunhaltigen Proben mit NH_3 ganz vorsichtig neutralisirt. Weinfarbstoff zeigt dann alsbald unter Grünwerden den NH_3-Streif (Curve 4) auf d, bei Heidelbeerenfarbstoff tritt aber zuerst beim Zusatz einer minimalen Menge NH_3 ein schönes Violett auf und eine Absorption, die in Curve 9 a) verdünnt, b) concentrirt gezeichnet ist.

Bei weiterem vorsichtigen NH_3-Zusatz wird aber die Flüssigkeit graublau und zeigt dann einen d a u e r n d e n Streif mit Maximum auf D (Curve 10).

Versetzt man die so erhaltene alkalische Heidelbeersaftprobe mit sehr verdünnter Essigsäure (1 : 10), so machen sich

ieselben Reactionen rückwärts kenntlich, d. h. der Heidelbeer-
ift bleibt anfangs blau, geht dann bei weiterm Zusatz von
ssigsäure in Violett über und dann zeigt sich Absorption 9,
ährend Weinfarbstoff, resp. vergohrner Rothwein von einem
iolettwerden resp. einer Streifenreaction wie 9 nichts zeigt,
ondern aus Reaction 4 sehr bald in Reaction 3 unter Roth-
ırbung übergeht.

Vorsichtsmaassregel: Nach Alaunzusatz überlasse
ian die Probe einige Minuten sich selbst, da
ie Bildung des Thonerdelacks nur langsam
or sich geht*).

Der mit Wasser und etwas Alkohol aus getrockneten
eidelbeeren extrahirte, bereits z. Th. veränderte Farbstoff zeigt
ie Violettfärbung beim Versetzen mit Al_2O_3 und Streifen-
ildung No. 9 nur schwer, aber um so deutlicher, je jünger
ie Beeren sind. Dagegen zeigte sich beim weitern Versetzen
iit NH_3 die Reaction 10 deutlich und hat diese sich erst
ebildet, so bleibt sie auch beim Rückwärtsneutralisiren mit
erdünntem Eisessig, selbst dann noch, wenn die Flüssigkeit
chon sauer reagirt. Heidelbeerfarbstoff ist somit von frischem
nd auch von vergohrenem Weinfarbstoff wohl zu unter-
cheiden, wenn der Heidelbeerfarbstoff nicht zu sehr durch
lter verändert ist.

Reinen Heidelbeer-Wein hat aber Verfasser als solchen
ehr bestimmt erkannt. So ergaben ein billiger St. Julien
uf das Dreifache verdünnt mit 2 Tropfen Alaun und nach
Ieutralisation mit verdünntem Ammon einen deutlichen Streifen
uf D unter Grünlichwerden der Flüssigkeit. Mit reinem
mmon (ohne Al_2O_3) wurde die Flüssigkeit mehr bläulich,
ab aber sehr ähnlichen Streif. Beim tropfenweisen Ver-

*) Obgleich der „Ammoniakstreif" und der Alaunstreif auf D
ei Heidelbeerfarbstoff dieselbe Lage haben, sind beide nicht
lentisch. Die Ammoniakstreifen der Fruchtsaftfarbstoffe sind
lle vergänglich, weil die meisten dieser Farbstoffe sich bei Gegen-
art von NH_3 an der Luft rasch oxydiren. Die Lacke dagegen
. h. die Verbindung mit Thonerde sind dauerhaft.
Letztere Eigenschaft zeigt nun der Alaunstreif bei Heidel-
eerfarbe. Ferner bleibt derselbe beim „Rückwärtsneutralisiren"
tehen (s. o.), während der NH_3-Streif dabei verschwindet, sobald
er Neutralisationspunkt überschritten ist.

setzen der beiden Proben mit dem ursprünglich säuerlichen Wein (um allmählich zu neutralisiren) verschwand alsbald der Streif in der NH_3-Lösung völlig, der in der Al_2O_3-Lösung dagegen blieb, selbst als Wein im Ueberschuss zugesetzt war, und zeigte sich vorzüglich beim Verdünnen, ähnlich No. 10 Fig. 180, während in gleicher Weise daneben geprüfter reiner Wein Reaction 3 gab. Der Wein zeigte somit Kennzeichen, die deutlich auf Heidelbeerfarbe hinwiesen.

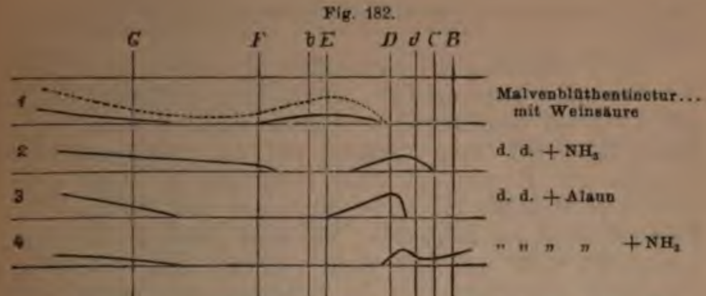
Durch genaue Prüfung mit Ammoniak, resp. mit Alaun und Ammoniak unter den oben gegebenen Bedingungen ist es Verfasser wiederholt schon gelungen, selbst in Mischungen von gleichen Theilen echten Rothweines und mit Heidelbeere gefärbten Weines den Heidelbeerfarbstoff noch nachzuweisen. Sichere Resultate giebt hierbei die Alaunprobe. Man verfährt zur Anstellung derselben genau wie oben angegeben, neutralisirt vorsichtig nach Zusatz des Alauns mit verdünntem Ammoniak und beobachtet die Farbenveränderung und Absorption. Ist der im Wein enthaltene Heidelbeerfarbstoff nicht zu alt, so offenbart sich Violettfärbung unter Absorption 9, später unter Graublaufärbung Absorption 10; diese Reactionen zeigen sich, ehe der Punkt völliger Neutralität erreicht ist. Wird dieser überschritten, so zeigt sich erst der Weinstreif zwischen d und D, der dann mit dem Heidelbeeralaunstreif zusammenfliesst.

Dennoch kann man beide trennen, wenn man die alkalische Probe mit dem in der Regel freie Säure enthaltenden zu untersuchenden Wein nach Minuten langen Stehen (s. o.) vorsichtig rückwärts neutralisirt, bis sich die röthliche Farbe wieder zeigt. Dann verschwindet der alkalische Weinstreif, der Heidelbeeralaunstreif auf D bleibt dagegen stehen.

§ 277. **Malvenfarbstoff** ist als Weinfärbemittel wegen seiner Unschädlichkeit für die Gesundheit und seiner grossen Aehnlichkeit mit Weinfarbstoff, seiner Geschmacklosigkeit*) und seiner grossen tingirenden Kraft sehr beliebt.

*) Fliedersaft, der in der ersten Auflage noch als Weinfärbemittel aufgeführt wurde, kommt wegen seines auffallenden Geschmacks schwerlich noch zur Anwendung. Zudem ist der Fliederfarbstoff so rasch veränderlich, dass in einem Fliedersaft schon nach Jahresfrist die Farbe sich in eine braune Masse verwandelt.

Fig. 182.



Mit alkoholischem Wasser geben die Blätter eine schönrothe Lösung, die hinreichend verdünnt eine weinähnliche Reaction Fig. 182 No. 1 offenbart, deren Aehnlichkeit mit verdünntem Wein (Fig. 180 No. 3) sofort ersichtlich ist. Mit Weinsäure resp. Citronensäure wird die Absorption zwischen F und D erheblich intensiver, während die Durchsichtigkeit für Blau wächst (vgl. die punktirte Curve 1). Zusatz von Ammon wirkt ähnlich wie bei Heidelbeeren und frischem Weinfarbstoff d. h. es entsteht ein Streif bei D unter schön grüner Färbung (vgl. Curve 2)*). Derselbe hat sein Maximum mehr jenseits D nahe d. Diese Reaction ist wenig charakteristisch, besser ist die Alaunreaction; diese liefert wie Phipson zuerst nachwies, einen breiten verwaschenen Streif auf D. Derselbe bildet sich bei Malve noch leichter als bei Heidelbeere, sogar schon in schwach sauren Lösungen, während bei der Bildung des Alaunstreifes bei Heidelbeeren die Neutralität nahezu erreicht sein muss. Verdünnt man den Malvenfarbstoff so weit mit Wasser, bis er das Absorptionsspectrum Fig.182 Curve 1 giebt, und setzt alsdann zu je 2 CC. einen Tropfen gesättigte Alaunlösung, so färbt sich Malvenextract blau und trübe, und zeigt einen Absorptionsstreif. Dieser Malvenalaunstreif hat sein Maximum auf D, fällt nach Roth hin rasch, nach Blau hin allmählich ab (Fig. 3). Ausserdem zeigt sich noch eine schwache Absorption des Dunkelblau. Setzt man vorsichtig NH_3 zu der alaunhaltigen Lösung, so wird sie grün und der Absorptionsstreif rückt nach D $^1/_2$ d unter Trübung des Roth (Curve 4).

*) Malventinctur färbt sich mit NH_3 grasgrün, Fliedersaft olivengrün, die Färbung ist nicht lange von Bestand.

Durch Neutralisation kommt der ursprüngliche Streif (Curve 3) zurück.

Bei Verdünnung der Farbstofflösungen rückt der Anfang der Absorption mehr nach D. Derselbe Farbstoff giebt jedoch mit Alaun bei Gegenwart von Weinsäure andere Reactionen; Malve färbt sich dann weinroth und der charakteristische Schatten auf D erscheint nicht. Da nun im Wein stets Weinsäure enthalten ist, so ist mit Alaun ohne Weiteres der Farbstoff nicht zu erkennen*). Man kann jedoch die Reaction herstellen, wenn man den Wein vorsichtig mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, bis die Farbenänderung eintritt und dann ein Paar Tropfen Essigsäure hinzusetzt, bis die rothe Farbe wieder erscheint. Jetzt lässt sich die Malvenreaction mit Alaun sehr gut erkennen, da schwache Essigsäure das Entstehen des Absorptionsstreifs auf D nicht verhindert.

Bei geringem Gehalt von Malvenfarbstoff wird derselbe bei dieser Operation leicht zu sehr gebleicht. Man verfährt dann wie folgt: Der fragliche etwa 4fach verdünnte Wein wird mit Alaun (2 Tropfen gesättigte Lösung per Cubc.) versetzt, dann vorsichtig mit 4fach verdünntem Ammon neutralisirt. Jeder Tropfen veranlasst eine Farbenänderung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Bevor der Neutralisationspunkt erreicht ist (Prüfung mit Lakmuspapier), beobachtet man den Wein im Spectroskop, er zeigt dann schon vor dem Neutralisationspunkt die Reaction Curve 3 (Fig. 182).

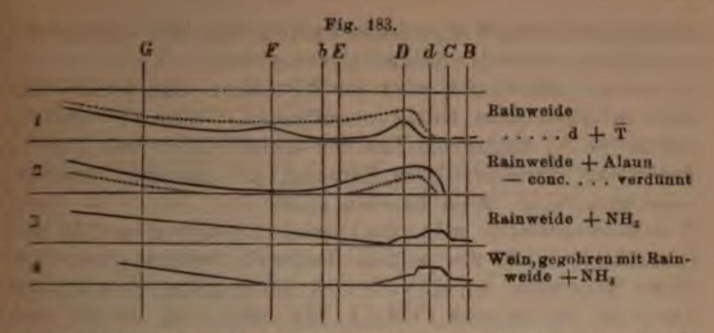
In Rothwein der neben echtem Farbstoff etwas Malve enthält, lässt sich letztere gut dadurch erkennen, dass man verdünnt, bis das Weinspectrum No. 3 Fig. 180 sichtbar ist, dann setzt man Alaun zu und neutralisirt nachher vorsichtig. Nach jedem Tropfen Alaun kann man nachsehen und bald zeigt sich dann der Malvenstreif bei noch saurer Reaction, während der Ammon-Weinstreif erst bei völliger Neutralisation zum Vorschein kommt.

Amylalkohol extrahirt Malvenfarbstoff aus sauer reagirendem Wein leichter als reinen Weinfarbstoff. Ist der Wein alkalisch gemacht, so findet keine Extraction statt.

Frischer Malvenwein färbt sich mit $CuSO_4$ schön

*) Phipson hat vermuthlich nur die Reaction des Malvenextracts, nicht aber die des damit gefärbten Weins untersucht.

Fig. 183.



violett, Bleiessig schlägt Malvenfarbe grün nieder. Der Farbstoff ändert sich bei der Gährung nicht wesentlich. Der damit gefärbte Wein hält sich nicht lange.

Ligustrum vulgaris, der Farbstoff der Rainweidenbeere, wird hauptsächlich in Sachsen zur Färbung der Weine benutzt. Es soll nachtheilig auf die Gesundheit wirken und Durchfall und Erbrechen veranlassen. Dieses dürfte jedoch nur bei Uebermaass der Fall sein. Die Farbe, welche es ertheilt, ist höchst intensiv und haltbarer als die anderer Stoffe. Sie ist spectroskopisch leicht zu erkennen.

Die Farbe ist im alkoholischen Extract etwas mehr violett als die Weinfarbe. Das Spectrum des reinen verdünnten Saftes ist aber sehr bestimmt von dem des Weines und aller andern besprochenen Färbemittel verschieden durch den Schatten auf D und einen zweiten schwächeren schwerer sichtbaren auf F, (Fig. 183 Curve 1). Amylalkohol extrahirt den Farbstoff nicht.

Weinsäure erhöht die Farbe und giebt höchst intensive Absorption, von d bis über Blau hinaus (siehe die punktirte Curve 1, Fig. 183). Alaun färbt den Extract prächtig Blau und verbreitert den Absorptionsschatten auf D, während sich in Grün und Blau dieAbsorption vermindert (s. Curve 2). Weinsäure vernichtet diese blaue Farbe und stellt eine vollkommen weinähnliche her. Ganz vorsichtiges Neutralisiren mit verdünntem Ammoniak stellt die blaue Farbe und den Absorptionsstreif auf D wieder her.

Ammoniak färbt den verdünnten Saft schön grün, dann grau und liefert einen Absorptionsstreif ähnlich dem des

mit NH_3 versetzten Weines (siehe Curve 3, Fig. 183). Gelatine und Tannin entfärbt Rainweideextract nur sehr unvollständig. Mit $CuSO_4$ wird der Wein blau, ohne jedoch das Gelb in erheblichem Grade auszulöschen. Wein, der zu $^3/_4$ echtem je $^1/_4$ Ligustrum-Farbstoff enthält, giebt mit $CuSO_4$ eine wenig charakteristische Färbung, die man nur bemerkt, wenn man reinen Wein daneben prüft.

Weisswein mit Rainweidebeeren gefärbt, unterscheidet sich von reinem Rothwein bereits durch die starke Absorption auf D, die sich durch Alaun noch erhöht (siehe die ausgezogene Curve 1, Fig. 182). Ist jedoch viel Weinsäure zugegen, so ist das Spectrum weinähnlicher, jedoch sieht man, dass die Absorption unähnlich der des reinen Weins nach D hin wächst. Neutralisirt man aber den alaunhaltigen Wein vorsichtig mit NH_3, so entsteht die oben beschriebene, prächtig blaue Färbung und der dicht bei C einsetzende und bis über D hinausgehende Absorptionsschatten (Curve 3); hat man zu viel Ammoniak zugesetzt, so entsteht ein Niederschlag, der aufgerührt ebenfalls den Schatten zwischen C und D giebt.

Der Absorptionsstreif auf D, den Ligustrumfarbstoff für sich allein zeigt, charakterisirt ihn hinreichend. In seinem Verhalten zu Alaun schliesst er sich dem Malvenfarbstoff an (Absorptionsstreif bei D). Abgährung verändert den Ligustrumfarbstoff nicht wesentlich. In theilweise mit Ligustrum gefärbtem Rothwein erkennt man ersteren nach dem Behandeln mit Faure's Reagens ohne Weiteres an seinem Spectrum.

Faure's Reagens (pag. 429) leistet zwar nicht, was Urheber versprochen (vollständige Ausfällung des Weinfarbstoffs), aber es kann dazu dienen, wenigstens einen grossen Theil desselben fortzuschaffen und dann in der Flüssigkeit die restirenden Farbstoffe (Ligustrum, Malve etc.) besser zu erkennen.

Hat man demnach in einem Wein, der z. Th. echte, z. Th. unechte Weinfarbe enthält, durch die beschriebenen Reactionen den Verdacht auf Gegenwart eines der beiden Körper, so ist Faure's Reagens zur Controlle von Nutzen.

Hinsichtlich des Fliederfarbstoffs sei bemerkt, dass verschiedene Arten Succumbus sich verschieden zu verhalten

scheinen. Gewisse Arten geben mit Alaun einen deutlichen Streif gleich Malvenfarbstoff, während andere ein abweichendes Verhalten zeigen. Die Versuche darüber sind noch nicht abgeschlossen.

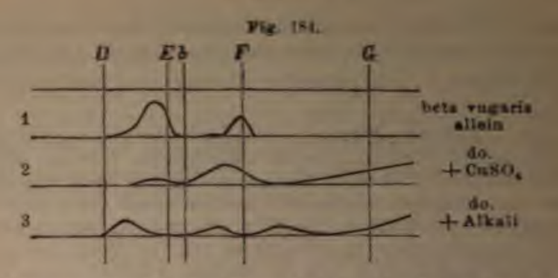
§ 278. **Ratanha-Wurzel.** Die Farbe derselben giebt keinen charakteristischen Streifen in einer „wässerigen" Lösung, sei diese sauer oder alkalisch; aber in Alkohol gelöst und leicht angesäuert, zeigt sie ein ziemlich deutliches Band zwischen Gelb und Grün, bei 3³/₄ von Sorby's Scala (s. Fig. 60 p. 66) und eine schwächere bei 7¹/₄. Um diese Substanz zu entdecken, soll der Wein bis zu einer kleinen Masse abgedunstet und in starkem Alkohol wieder gelöst werden, und nachdem letzterer in einer Probirröhre gestanden hat, bis sich die unlösbaren Stoffe gesetzt haben und die Lösung ganz klar geworden ist, wird das Absorptionsband bei 3³/₄ Sorby mehr oder weniger deutlich erkannt, je nach der Menge der darin befindlichen Ratanha-Wurzel. Die natürliche Farbe des Weines macht es unmöglich, eine kleine Menge zu entdecken. (Sorby.)

§ 279. **Scharlach- oder Kermesbeere.** Der dunkelcarmoisinrothe Farbstoff dieser Beeren zeigt zwei schwache Absorptionsbänder, welche deutlicher sind in alkoholischer als in wässriger Lösung, und zwar auf D ¹/₃ E und F. „Um diese Substanz zu entdecken, müsste man also das gleiche Verfahren beobachten, wie bei Ratanha-Wurzel. Die Bänder werden häufig etwas deutlicher durch Zufügen von schwefligsaurem Natron. Diese Stoffe können, wenn sie lange in Lösung aufbewahrt werden, sich verändern und möchten desshalb nicht bei allen Weinen entdeckt werden können." (Sorby.) Verfasser beobachtete bei Spritextract von Kermesbeere Reactionen, die den des Carmins § 253 auffallend glichen.

§ 280. **Saft der rothen Rübe.** Nach Dr. von Lepel benutzt man in neuerer Zeit den Saft von der rothen Rübe (beta vulgaris) zum Färben des Weines. Die Rübe giebt schon in kaltem Wasser ihren Farbstoff in reichlicher Menge ab und wenn man die allbekannten Wurzeln gut zerkleinert und in warmem Wasser einige Zeit digerirt, so kann man leicht ein sehr intensives Färbemittel herstellen. Alkohol nimmt gleichfalls den Farbstoff auf: dieser Lösung haftet in bedeutend geringerem Grade der eigenthümliche Rüben-Geruch an.

Der Saft der Rübe hat eine schöne Weinfarbe und zeigt im Spectrum zwei Absorptionsstreifen, die auch noch bei ziemlich starker Concentration der Probe getrennt bleiben (s. Fig. 184 Curve 1). Weisswein, der mit alkoholischer Saftlösung oder dadurch gefärbt ist, dass man ihn einige Zeit mit der gut zerkleinerten Rübe stehen lässt, giebt genau dasselbe Spectrum, nur mit der Maassgabe, dass auch bei G eine geringe Verdunkelung eintritt. Schon diese zwei Streifen unterscheiden den Saft von einigen der gebräuchlichsten und bisher untersuchten Färbemittel, wie Heidelbeere, Malve, saure Kirsche, Rainweide. Verdünnter Rothwein, der allein,

Fig. 184.



abgesehen von der Verdunkelung bei G, den Theil des Spectrums zwischen F und D auslöscht, lässt diese beiden Streifen nicht gut erkennen. Noch weniger ist dies bei reinem Rothwein ohne Weiteres der Fall, weil die Absorption sich über den ganzen gelben, grünen und blauen Theil des Spectrums erstreckt. Mittelst Tannin und Gelatine (Faure'sches Reagens) kann man jedoch den reinen Weinfarbstoff zum Theil ausfällen, während die Probe, welche Betasaft enthält, gefärbt bleibt. Schwefelsaures Kupfer bewirkt auffallende Veränderung. Die Lösung wie ein Zusatz von diesem Reagens bewirken Orangefärbnng, die Absorption auf F wird ganz bedeutend stärker und verläuft bei E, wo jetzt der Haupt-Streifen fast verschwunden ist (Fig. 184 Curve 2). Die mit $CuSO_4$ versetzte wässerige oder alkoholische Saftprobe wird sofort orange, nach mehreren Stunden aber gelblich grün. Absorption bleibt bei G und zugleich scheidet sich ein missfarbiger, bräunlicher Niederschlag aus. Dieser Vorgang wird durch Erwärmen beschleunigt. Weinsäure beeinträchtigt in der Kälte das Auftreten der Reaction. Wenn man aber gelinde erwärmt, so verschwindet der Streifen bei E und der zuerst unsichere Einfluss des Kupfers macht sich ganz deutlich geltend. Ein gelindes Erwärmen ist daher bei der Untersuchung von Wein, der ja stets Weinsäure enthält, zu empfehlen.

Von Säuren verändert Salpetersäure das Spectrum schon in der Kälte; Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure erst nach dem Erwärmen. Es entsteht eine gelbe Färbung und Absorption auf F und bei G. Weinsäure veranlasst diese Erscheinung nicht. — Alkalien verursachen eine orange Farbe; die Absorption wird mehr nach D verlegt und es entsteht ein ganz schwaches 3. Band (Fig. 184). Kali, Natron, Ammoniak verhalten sich in dieser Beziehung ganz ähnlich. Bei Gegenwart von Alaun wird die Probe mehr violett, der Hauptstreif beginnt näher an D, der andre wird viel schwächer. Genau dieselbe Wirkung haben Magnesiasalze.

Nach Andern soll die Beta vulgaris (Dingler's polyt. Journ. 1876, Bd. 222, S. 476) als Weinfärbemittel nur zur Verdeckung des Fuchsins benutzt werden.

Man kann zur Erkennung von der Eigenthümlichkeit des Beta-Saftes Gebrauch machen, nach welcher er an Amylalkohol

seinen Farbstoff nicht angiebt, und dadurch aus dem Farbstoff-Gemenge das Fuchsin absondern und jede Flüssigkeitsschicht für sich untersuchen. Dr. von Lepel giebt auch noch andre Mittel an, um ohne Ausschütteln Fuchsin neben Beta-Saft zu erkennen, die uns jedoch weniger einfach scheinen (Näheres chem. Ber. XI, 1552).

§ 281. **Uebersicht über Weinfärbungen mit Heidelbeere, Malve und Rainweide.** Die drei Hauptweinfärbemittel haben zwei Reactionen gemein: die mit Ammon und die mit Alaun; durch beide unterscheiden sie sich von echtem Weinfarbstoff, der mit Alaun und Ammon keine andre Absorption liefert, als mit NH_3 allein. Diese aber ist durch die Lage des Absorptionsmaximums (auf d oder zwischen d und C) bestimmt von den Ammonstreifen der Färbemittel verschieden.

Dadurch kann ein nicht zu alter Wein als künstlich mit Pflanzenfarbstoffen gefärbt, sehr wohl erkannt werden.

Handelt es sich um die Feststellung, welcher Zusatzfarbstoff hier vorliegt, so ist zunächst Ligustrumbeerenfarbe bestimmt durch ihre Eigenreaction (ohne Ammon und Alaun) Fig. 184 Curve 1 zu erkennen, selbst in 3 Jahr alten Weinen.

Die Unterscheidung zwischen Heidelbeerfarbstoff und Malvenfarbstoff ist aber weniger leicht und gelingt sicher nur bei frischem Farbstoff. Die wichtigsten Unterschiede sind: 1. Der Malvenalaunstreif bildet sich in schwach sauren Lösungen viel leichter als der Heidelbeeralaunstreif, der nahezu Neutralität verlangt. 2. Der Heidelbeeralaunstreif zeigt eine auffällige Lagenänderung (Maximum rückt von E $^3/_4$ D auf D), wenn der Neutralisationspunkt überschritten wird, zugleich verändert sich die Flüssigkeit von Violett in Blau (s. o.). Der Malven*alaun*streif rückt unter gleichen Umständen von D nach D $^1/_2$ d. 3. Der Malven*ammon*streif liegt mit seinem Maximum rechts von D, nahe D $^1/_2$ d, der Heidelbeerammonstreif auf D selbst.

Die seltener angewendeten natürlichen Weinfärbemittel Kermesbeere und Ratanhawurzel und Runkelrübe lassen sich an den ihnen eigenen besonderen Kennzeichen erkennen, Ratanhawurzel am schwersten (s. p. 441).

§ 282. **Uebersicht über das Verhalten von Weinfärbungen mit anderen Farbstoffen.** a) *Bleiessig*, 2—6 Tropfen per Cubc., fällt den natürlichen Weinfarbstoff, sowie die *meisten* künstlichen, *ausgenommen Fuchsin*. — Dadurch kann

man leicht Fuchsin von den übrigen Stoffen trennen und für sich erkennen.

b) Für die übrigen Färbemittel, namentlich die künstlichen Farbstoffe, gewährt Cazeneuve's Verfahren gute Abscheidungsmethoden. (Vgl. pag. 432.)

c) Fuchsin, Rubin und die grosse Mehrzahl der sonstigen sogenannten Theer-Farben, ferner Blauholz und Rothholzfarbstoff, Lakmus und Carmin (bei Gegenwart von Säure) werden leicht durch Amylalkohol ausgeschüttelt. Gewöhnlich ist nur einer dieser färbenden Körper vorhanden und lässt sich dann an seiner Eigenreaction sehr bestimmt erkennen. Wir verweisen auf die bei jedem Farbstoff beschriebenen Untersuchungsmethoden.

Die vom Kaiserlichen Gesundheitsamt empfohlene Methode, Fuchsin in Wein nachzuweisen durch Alkalischmachen und Ausschütteln der freien Basis des Rosanilins mit Aether, Abheben und nachheriges Ansäuren der Aetherlösung mit Essigsäure kann nicht als eine empfindliche Probe angesehen werden. Vergleicht man dieselbe mit der p. 355 empfohlenen einfachern Probe (Ausschütteln mit Amylalkohol), so erscheint letztere an 10 Mal empfindlicher.

Rubin wird ebenfalls leicht von Amylalkohol aufgenommen. Ammoniak im Ueberschuss bleicht es ebenso aus wie Fuchsin.

Blauholz- und Rothholzfarbstoff erkennt man in dem Amylalkoholauszuge durch Versetzen mit alkoholischem Ammon, wodurch der Hauptstreif beider Farbstoffe (s. p. 405) zum Vorschein kommt (s. auch den Nachtrag).

d) Um Alaun im Weine nachzuweisen, setzt man nach Uffelmann (s. pag. 201) zu 2 ccm desselben 4 ccm dest. Wasser, schüttelt und fügt bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction Natr. carb. hinzu; die Farbe wird gelbbräunlich. Werden nun weiter 6 Tropfen einer gesättigten Blauholzfarbstofflösung zugefügt, so wird die Farbe, falls kein Alaun zugegen, bräunlichroth, im andern Falle violettroth, schliesslich violettblau werden. Findet man durch das Spectroskop das Feld von D bis d beschattet, so ist, gleich viel ob auf der anderen Seite von D eine Absorption vorhanden oder nicht vorhanden ist, Alaun zugegen. Ein Gehalt von 0,1 Proc. Alaun kann hierdurch mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Verfasser räth lieber zur Entfärbung des Weines mit

einigen Cubc. Chlorwasser, Wegschaffung des freien Chlors mit Alkohol, event. Eindampfen, Neutralisation und Versetzen mit einer salmiakhaltigen Blauholzlösung, wodurch die Reaction § 127 zu Stande kommt, welche die Thonerde bestimmt erkennen lässt.

§ 282a. **Chancel's Verfahren.** Ch. beschreibt folgende Methode, um gewisse Farbstoffe, wie Fuchsin, Carmin, Indigoschwefelsäure, Campechefarbstoffe und Orcanettfarbstoff (Alkannin) im Weine nachzuweisen. Der Wein wird mit der hinreichenden Menge Bleiessig ausgefällt, der Niederschlag gesammelt und 3—4 mal mit heissem Wasser ausgewaschen. Ist viel Fuchsin vorhanden, so zeigt das Filtrat eine rothe Farbe; die anderen Farbstoffe, sowie der grösste Theil des Fuchsins (?) befinden sich im Niederschlage. Derselbe wird auf dem Filter mit einer zweiprocentigen Lösung von Kaliumcarbonat ausgezogen, wodurch Fuchsin, Carmin und Indigoschwefelsäure in Lösung gehen. Fuchsin erkennt man an der rothen Farbe, welche das Filtrat bei dem Uebersättigen mit Essigsäure annimmt und am Absorptionsstreif. Der Farbstoff wird durch Schütteln mit Amylalkohol entfernt und sodann einige Tropfen Schwefelsäure zu der wässrigen Flüssigkeit gefügt, welche die Carminsäure in Freiheit setzen. Nachdem diese ebenfalls mittelst Amylalkohol entfernt, bleibt nur Indigoschwefelsäure in Lösung, welche an der Farbe und Spectralreaction erkannt wird (s. § 241).

Der mit Kaliumcarbonat ausgezogene Bleiniederschlag giebt an eine zweiprozentige Lösung von Schwefelkalium den Campechefarbstoff und den natürlichen Weinfarbstoff ab. Ersterer kann in der Lösung mit Hülfe folgender Reaction, welche auch direct auf den ursprünglichen Wein anwendbar ist, nachgewiesen werden. Man erhitzt wenige Cubcm. der Flüssigkeit mit etwas gefälltem Calciumcarbonat, versetzt mit einigen Tropfen Kalkwasser und filtrirt; bei natürlichem Wein ist das Filtrat kaum etwas grünlich, bei Gegenwart von Campechefarbstoff jedoch schön roth gefärbt.

Nachdem der Bleiniederschlag mit Schwefelkalium behandelt worden, enthält er noch den Orcanettfarbstoff [Alkannin § 260], der mit Alkohol ausgezogen werden kann.

VI. Reine, frisch bereitete Fruchtsäfte.

Dr. von Lepel beschreibt die Reactionen folgender Fruchtsäfte: *)

§ 283. **Himbeersaft.** Es ist hier nur von der rothen und nicht von der blass-gelben Modification der Himbeerfrucht die Rede. Die rothen Beeren geben ihren stark färbenden Saft beim Pressen oder bei kalter Digestion mit destillirtem Wasser leicht ab. Die Lösung besitzt eine prachtvoll rubinrothe bis weinrothe Färbung und den eigenthümlichen Himbeer-Geruch. Das Färbungsvermögen ist ungefähr das doppelte von Kirschsaft oder Johannisbeersaft und das vierfache von Erdbeersaft. Eine schwach bläuliche Fluorescenz lässt sich in concentrirter Lösung beobachten. Durch Kochen wird die Farbe erst dann nach Schmutzigbraun geändert, wenn der Saft bis zur Syrupdicke eingedampft wird. Dann verschwindet auch das Aroma. Das Spectrum des reinen Himbeersaftes bietet im Vergleich zu denen der übrigen genannten Säfte wie auch zu denen der meisten rothen Beeren und Früchte der verschiedensten Art nichts Eigenthümliches dar. Man beobachtet bei einiger Concentration einen Schatten von D $\frac{E}{4}$ bis F, der sich beim Verdünnen mit Wasser in zwei ziemlich stark in einander laufende Streifen auflösen lässt. Das Minimum der Verdunkelung ist auf E b. Eine End-Absorption des rothen oder blauen Theiles ist nicht zu beobachten.

§ 284. **Kirschsaft.****) Der leicht zu gewinnende Saft der sauren Kirsche, welcher wie der vorige schon in der Kälte sich dem Wasser in grosser Menge mittheilt, hat die eigenthümliche kirschrothe Farbe, keine Fluorescenz und ein nicht sehr starkes Aroma. Durch längeres Kochen verändert der Saft Farbe und Spectrum nicht. Letzteres ist das vom Himbeersaft. Es besteht aus einem Schatten auf E b bis F, der sich beim Verdünnen in zwei sehr unscharf getrennte Streifen theilt. Auch der Kirschsaft zeigt keine Absorption bei C, wohl aber in stärkerer Concentration oder in dickeren Schichten eine geringe End-Absorption bei G.

§ 285. **Erdbeersaft.** Die rothen Früchte der Garten-Varietäten geben einen Saft von schön rosa Färbung. Derselbe besitzt einen deutlichen Stich in's Orange und eine äusserst geringe Fluorescenz nach Violettblau. Kochen ändert diese Eigenschaften nicht. Der unverkennbare orange Farbenton ist für jeden Erdbeersaft charakteristisch. Im Spectrum beobachtet man leicht,

(Fortsetzung p. 448.)

---

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1880.

**) Die gleichfalls untersuchten Modificationen der Glas- und Herz-Kirschen mögen, weil sie seltener und weniger allgemein im Saft-Handel vorkommen, an diesem Orte übergangen werden.

	Himbeere	Kirsche	Erdbeere	Johannisbeere
Essigsaure Thonerde	tief veilchenblau. Absorption rechts bei D mit Abschattirung nach E. — Heiss: flockiger Niederschlag	blauviolett. Absorption auf D bis d, nicht zwischen b und F. — violetter Reflex. Heiss: ebenso	zwei Schatten von D – F, rothviolette Farbe. Niederschlag weisslich, gallertartig. Heiss: viel stärker	blau mit starker Fluorescenz nach Violett. Absorption bei $\frac{D}{3}$. E. Heiss: Opalisiren. Schäumt beim Kochen
Alaun	siehe Curve 1 Fig. 187	siehe Curve 2	siehe Curve 3	siehe Curve 4
Blei-Acetat	blaue Farbe. Absorption auf D Fig. 185 Curve 7. Hell bei C. Schwerer, grossflockiger Niederschlag	hellblaue - blaugrüne Farbe, flockige Trübung. Spectrum: unscharfes Band auf D bis d und Absorption des Roth (Curve 8). Heiss: ebenso	Ausfällung des Farbstoffes, gallertartig, schwach rosa, wird allmählich farblos	weisser, käsiger Niederschlag, blaues Filtrat. Absorption auf D und ganz schwach im Roth (Curve 10)
Eisen-Chlorid	Anfangs violett. Streifen auf $\frac{DE}{2}$ und $\frac{bF}{2}$. Dunkel bei C und G (Curve 12). — Allmählich gelbgrün. Nur End-Absorption bei G (Curve 12). Heiss: orange und flockiger Niederschlag	vorübergehend violettroth. Mit starker Absorption zwischen D und E—F. Beiderseitige End-Absorpt. Curve 13. Bald aber gelbe Farbe mit End-Absorption bei G. Heiss: ebenso	Streifen bleibt. Dazu kommt End-Absorption bei C und G, haltbarer als die übrigen (Curve 14). Heiss: Zerstörung der Streifen. Gelbe Farbe. Niederschlag	kalt: Stich in's Violette, α wird stärker als β. Absorption bei G (Curve 15). — Heiss: Farbe strohgelb, nur Endabsorption
Eisenchlorid bei längerer Wirkung	siehe Curve 16	siehe Curve 17	siehe Curve 18	siehe Curve 19
Mangan-chlorid	kalt: unverändert. Heiss: farbloser, flockiger Niederschlag und blassere Färbung	nach einiger Zeit Stich ins Violette. Absorption reicht bis D (Curve 20). Ebenso heiss	kalt und heiss unverändert	

dass der Absorptionsschatten zwischen b und F sich nach D zu über E hinaus allmählich verliert, während er hinter F plötzlich aufhört. Eine Theilung dieses Schattens in zwei Streifen wurde beim Verdünnen nicht beobachtet, sondern es nahm die Intensität der Absorption gleichmässig ab; dagegen wurde eine geringe Verdunkelung bei G constatirt.

§ **286. Johannisbeersaft.** Auch hier ist nicht von der blassen, fleischfarbigen Modification die Rede. Der Extract der rothen Beeren unterscheidet sich im concentrirten Zustande von den vorigen Säften dadurch, dass er nach längerem Stehen eine gallertartige, steife Masse bildet, welche sich nur mühsam filtriren lässt. Die Farbe ist rosa und wird durch Kochen nicht verändert. Eine Fluorescenz nach Violett ist nicht zu übersehen. Das Spectrum ist das vom Kirschsaft. Da aber der Farbstoff der Beeren sehr intensiv ist, so muss man stark verdünnen, um zwei Streifen zu erblicken.

Zusatz von Reagentien zu den Säften, die bei der Untersuchung soweit mit Wasser verdünnt wurden, bis die Absorption auf E bis F jene beiden unscharf getrennten Schatten-Streifen zeigte, ergab Folgendes [vergl. die Tabelle p. 447 und Fig. 185]:

Charakteristisch ist bei

Himbeersaft: Verhalten gegen
$Pb(C_2H_3O_2)_2$; $AgNO_3$ (s. Curve 11); Fe_2Cl_6; Mn_2Cl_6.

Kirschsaft: Verhalten gegen Alaune (s. Curve 1);
$Pb(C_2H_3O_2)_2$; Fe_2Cl_6; Mn_2Cl_6.

Erdbeersaft: Verhalten gegen Alkalien (s. Curve 5);
$Pb(C_2H_3O_2)_2$; C_2H_5OH; C_6H_6.

Johannisbeersaft: Verhalten gegen essigs. Thonerde (s. Curve 6);
$Pb(NO_3)_2$; Fauré's Reagens (fällt theilweise).

In Gemengen von diesen Säften lässt sich nach obiger Tabelle jeder einzelne qualitativ so erkennen: Zunächst achte man genau auf Farbe, Spectrum, Geschmack und Geruch des fraglichen Saftes. Dann aber nehme man folgende Versuche vor. Zu einer Probe von 2 ccm wird ein Tropfen verdünnter HCl gesetzt und darauf vorsichtig mit NH_3, oder besser mit KOH, neutralisirt. Sofortige tiefblaue bis violette Färbung und Absorption auf D mit End-Absorption deuten auf Himbeere, Kirsche oder Johannisbeere. Entsteht im Reflex noch Dunkelroth bei schmutzig rother Farbe und liegt die Absorption bei D nach E zu, so ist viel Erdbeersaft zu vermuthen. — Man prüft darauf weiter mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und in einer concentrirten Probe mit $CHCl_3$. Erfolgt dadurch Trübung bei Gegenwart von etwas Alkohol, so ist die Gegenwart von Erdbeeren erwiesen. Grössere Mengen Johannisbeersaft zeigt die Probe mit $Pb(NO_3)_2$ an. Der entstandene Niederschlag muss sich beim Kochen lösen. (Unterschied von dem Erdbeer-Niederschlag.)

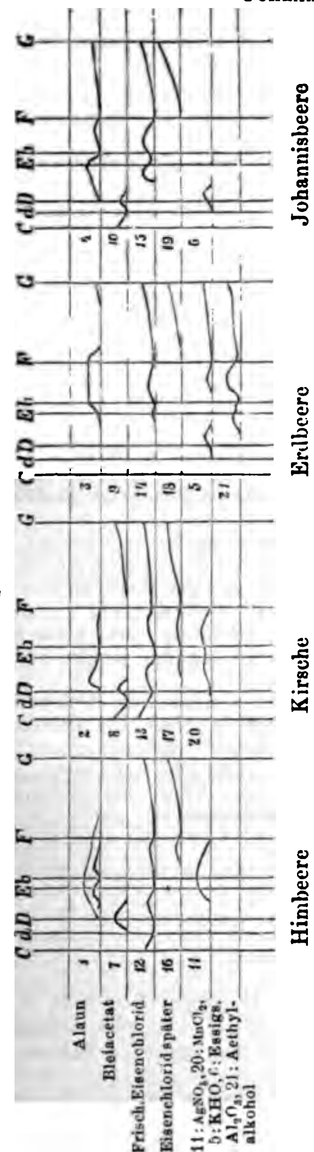


Fig. 180.

Himbeersaft lässt sich in einem Gemenge durch $AgNO_3$ und Erwärmen mit 1 Tropfen HNO_3 nachweisen. Es entsteht das verzeichnete Spectrum (Curve 11) und die hellblaue Fluorescenz. Man prüfe auch mit $UO_2(NO_3)_2$, ob der entstehende Niederschlag flockig (Himbeere), oder fein (Kirsche) ist, ebenso mit Mn_2Cl_6, ob in der Hitze ein Niederschlag entsteht (Himbeere) und mit Alaun. Verschiebt sich bei diesen beiden letzten Versuchen die Absorption nach D, so ist Kirsche in dem Gemenge. Wird endlich beim Schütteln mit Aether die Probe nach einiger Zeit blasser, so deutet dies gleichfalls auf Kirsche.

Ueber die Veränderung mit dem Alter berichtet Dr. v. Lepel:

Wenn man ältere Säfte mit ganz frischen vergleicht, so dürfte man zu folgendem Resultat kommen.

Im Speciellen:

1) Der Himbeersaft verliert im Laufe der Jahre von seinem Färbungsvermögen. Es tritt ferner eine Aenderung der Reactionen mit Metallsalzen in der Art ein, dass die farbigen Niederschläge entweder an Intensität ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) oder an Bestimmtheit der Farbe und Absorption verlieren ($CuSO_4$) oder endlich, dass der beim frischen Saft entstehende Niederschlag ganz fehlt (Fe_2Cl_6 und $UO_2(NO_3)_2$ und Mn_2Cl_6). Von anderen Reagentien verdient der Amylalkohol Erwähnung, der von älteren Säften etwas mehr aufnimmt, als von jüngeren und das Faure'sche Reagens, welches den Farbstoff des alten Saftes theilweise ausfällt.

2) Der Kirschsaft zeigt nach drei Jahren noch eine sehr starke

Färbung und scheint überhaupt in Bezug auf Haltbarkeit mit dem Johannisbeersaft*) an der Spitze zu stehen. Die Metallsalze reagiren in älteren Jahrgängen oft ebenso wie im ersten, ausgenommen $CuSO_4$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $UO_2(NO_3)_2$, $Cr_2K_2O_7$. Das charakteristische Reagens für jungen Saft — Mn-Salze — versagt bei älteren seinen Dienst. Es mag hier beiläufig erwähnt werden, dass der Kirsch-Farbstoff sich mit dem Niederschlage von Thonerdehydrat ausfällen lässt. Die Untersuchungen über diesen Gegenstand werden noch fortgesetzt.

3) Die Erdbeeren im 4. Jahre haben mit wenigen Ausnahmen andere Reactionen, als im 1. Jahre gegeben. Die Bestimmtheit der Farben verliert bei diesen Proben und die charakteristische Reaction mit Chloroform oder Benzol gilt nur für ganz jungen Saft.

4) Die Färbung des Johannisbeersaftes ist, obgleich etwas ins Orange spielend, sehr intensiv und seine Haltbarkeit eine sehr grosse. Von den Reactionen mit Metallsalzen gilt fast dasselbe, wie beim Himbeersaft. Es verschwinden die vorher beobachteten Farben bei Pb $(C_2H_3O_2)_2$, ändern sich bei $CuSO_4$, Fe_2Cl_6, $UO_2(NO_3)_2$, während Mn_2Cl_6 keine Verschiedenheit verursacht. Das Faure'sche Reagens fällt nichts vom älteren Farbstoff, Amyl-Alkohol nimmt nichts davon auf, Aethyl-Alkohol ist ohne alle Wirkung auf den Saft.

Im Allgemeinen muss Folgendes hervorgehoben werden:

Sämmtliche Fruchtsäfte erhalten im Laufe der Zeit eine End-Absorption bei G und einen mehr oder weniger deutlichen Stich ins Orange. Die Absorption bei E—F wird nach D zu noch weniger scharf und dehnt sich in dieser Richtung etwas mehr aus. Sonst bleiben Farbe und Fluorescenz, wo sie bei jungen Säften waren, im Grossen und Ganzen unverändert.

Die Reaction gegen Säuren ist bei sämmtlichen Proben unverändert wie bei jungen Säften. Aber in einer für alle Säfte charakteristischen Weise reagiren die Alkalien. Es gelingt nämlich auch bei dem sorgfältigsten Zusatz von Alkalien nicht mehr, die tief violett-blaue Färbung hervorzubringen, bezw. bei Erdbeeren den tief orange-rothen Ton mit rothem Reflex.

Capitel III.

Alkaloide.

Im Jahre 1876 wies A. Poehl (Petersburg) nach, dass gewisse Alkaloide nach Behandlung mit H_2SO_4 oder Fröhde's Reagens (s. u.) charakteristische Spectralreactionen liefern.**)

*) Eine in der Praxis wohlbekannte Thatsache.

**) Pharm. Zeitschr. f. Russland 12, 353.

Diese Versuche wurden durch A. Mayer*), Georg Franch**) und C. Hock (Dissertation Bern 1882) fortgesetzt und haben hochinteressantes Material ergeben.

Hock hat hierbei auch einige Substanzen untersucht, die nicht zu den Giften gehören, wie Salicin, Phloridzin etc.

Die Quantität der Stoffe, wie man sie bei Hervorrufen der Farbenreactionen der Alkoloide gewöhnlich anwendet (also etwa 0,10 gr.), genügt vollständig zur spectralanalytischen Untersuchung; in den meisten Fällen hat man noch mit den betreffenden Säuren etc. zu verdünnen, wenn die Streifen erscheinen sollen. Ein möglichst lichthelles Spectrum bei enger Spaltöffnung ist Haupterforderniss bei diesen Untersuchungen. Die Probeflüssigkeiten sind in der Weise bereitet worden, dass 0,01 der zu untersuchenden Stoffe in einem Porzellanschälchen mit 1,0 der betreffenden Reagentien übergossen und mit einem Glasstäbchen bis zum Eintritt der Farbenreaction gerührt wurden. Zeigte sich bei der Prüfung durch das Spectroskop, dass die Färbung noch zu intensiv war, so wurde allmählich mit dem betreffenden Reagens verdünnt, bis eventuell die Streifen erschienen. Sämmtliche nachbenannte Stoffe wurden auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, Salzsäure, Erdmann's Mischung***) und Fröhde's Reagens†) untersucht und die entstehenden Farbenerscheinungen auf ihr spectroskopisches Verhalten geprüft. Bei denjenigen Körpern, von welchen charakteristische Farbenreactionen bekannt sind, die durch andere als vorgenannte Reagentien hervorgerufen werden, wurden auch diese berücksichtigt.

§ 287. **Belladonnin** in concentrirte Salzsäure eingetragen, giebt eine schwach gelblich gefärbte Lösung, welche beim Erwärmen

*) Arch. d. Pharm. 13, 413.

**) Berichte d. D. chem. Ges. 12, 1558.

***) Zur Darstellung von Erdmann's Mischung werden 6 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. zu 100,0 Wasser gegeben und von dieser Mischung 10 Tropfen zu je 20,0 reiner conc. Schwefelsäure hinzugefügt.

†) Zur Herstellung von Fröhde's Reagens löst man reine Molybdänsäure oder molybdänsaures Natron unter Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure auf. Am besten verwendet man auf 1 cbcm Schwefelsäure 5 mg molybdänsaures Natron und stellt die Lösung, welche farblos sein muss, unmittelbar vor den Versuchen her.

rothgelb wird. Diese rothgelbe Flüssigkeit zeigt durch das Spectroskop betrachtet einen starken dunklen Streifen im Blaugrün vor der Fraunhofer'schen Linie F, während alle andern Farben ziemlich ungeschwächt hindurch gehen. In Schwefelsäure löst sich Belladonnin gelbbraun und giebt ebenfalls das dunkle Band bei F, aber weniger deutlich, da zugleich Blau und Violett beschattet sind (Fig. 184 Curve 1).

§ 288. **Digitalin.** Löst man Digitalin in concentrirter Salzsäure und erwärmt, so erhält man eine bräunlich-grüne Flüssigkeit. Sie zeigt einen starken Absorptionsstreifen im Anfang von Blau auf F. Das übrige Blau geht hindurch, während Violett von F $^1/_2$ G an verdunkelt ist (Curve 2). Das krystallisirte Digitaline de Nativelle giebt dieselbe Erscheinung. Lässt man statt Salzsäure concentrirte Schwefelsäure auf Digitalin wirken, so erhält man eine braunrothe Lösung, durch welche zwei dunkle Linien erscheinen. Die eine stärkere befindet sich im Grün zwischen E und b, die andere etwas schwächere im Blaugrün vor F (Curve 3). Setzt man dieser Lösung des Digitalins in Schwefelsäure einige Tropfen von Erdmann's Mischung zu, so geht die Färbung etwas in carmoisinroth über und es tritt allmählich noch eine dritte intensive Linie im Gelb (bei D) auf (Curve 4), während die beiden anderen etwas schwächer werden. Trägt man Digitalin direct in Erdmann's Mischung ein, so erblickt man zunächst nur die starke dunkle Linie auf D, worauf nach und nach auch die bei E etwas deutlicher wird. Am schönsten erscheinen die drei Linien (bei D, E und vor F) zusammen, wenn man Digitalin in Schwefelsäure löst, welche auf 10,0 einen Tropfen einer 5 % Eisenchloridlösung enthält. Namentlich diese Reaction ist sehr interessant; die Färbung hält sich tagelang und zeigt die Linien auch noch nach dem Erwärmen bis auf etwa 80° (Curve 5). Keines der zahlreichen Alkaloide giebt eine ähnliche Absorption.*)

§ 289. **Delphinin.** Durch Einwirkung von concentr. Schwefelsäure auf Delphinin erhält man eine hellbraune Färbung ähnlich derjenigen, welche Digitalin in Schwefelsäure hervorbringt. Durch das Spectroskop können dieselben jedoch auf das Sicherste von einander unterschieden werden. Die Lösung des Delphinins in Schwefelsäure lässt einen kräftigen Absorptionsstreifen im Grüngelb bei D $^1/_3$ E auftreten (Curve 6). Fügt man ein Tröpfchen Bromwasser, oder einige Tropfen Erdmann's Mischung, oder noch

*) A. Poehl hat die Reaction auf Digitalin von Trapp untersucht, diese besteht darin, dass Phosphormolybdänsäure mit Digitalin einen Niederschlag bildet, welcher mit der Flüssigkeit erwärmt sich intensiv grün löst; diese Lösung wird auf Zusatz von NH_3 tiefblau. Erwähnte Reaction tritt nach Bestimmung von Trapp noch bei 0,0006 gr. ein. Die grüne Lösung giebt nach Poehl einen Streifen auf D $^5/_8$ E neben zweiseitiger Absorption. Die blaue Lösung löscht Roth bis C $^1/_4$ D aus.

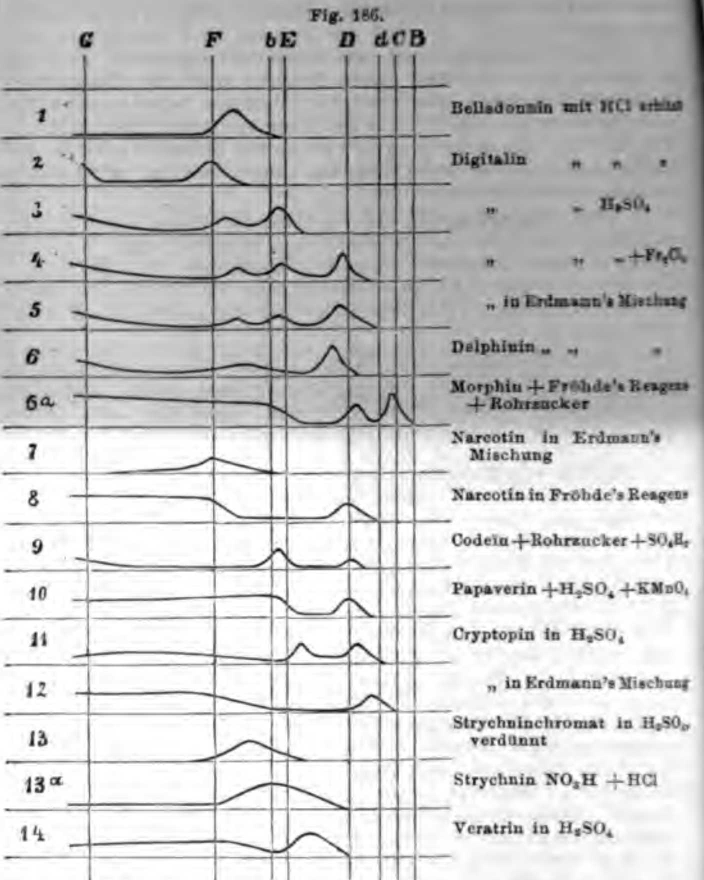
besser etwas der obengenannten eine Spur Eisenchlorid enthaltenden Schwefelsäure hinzu, so wird der Streifen noch intensiver. Bei Digitalin in Schwefelsäure ist, wie schon dort angegeben, die Lage der Streifen eine andere; ferner bewirkt dort der Zusatz von Erdmann's Mischung, oder eisenchloridhaltiger Schwefelsäure das Auftreten einer Linie auf D, eine Erscheinung, welche bei Delphinin nicht eintritt. Auch die beim Erwärmen mit Salzsäure entstehende Grünfärbung, welche unter Digitalin angegeben ist, wird durch Delphinin nicht hervorgerufen.

§ 290. **Staphisagrin.** Dieses neben Delphinin in den Samen von Delphinium Staphisagria enthaltene Alkaloid zeigt bei Einwirkung obiger Reagentien dieselben Färbungen wie Delphinin. Auch bezüglich der Absorptionsverhältnisse ist es von Delphinin nicht unterschieden. (Möglicherweise war der untersuchte Körper delphininhaltig.)

§ 291. **Morphin.** Von Morphin sind eine grosse Anzahl Farbenreactionen bekannt, die spectrale Prüfung liefert jedoch bei den meisten derselben keine günstigen Resultate. Die rothe Färbung, welche durch Zusatz von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure, die blaue, welche durch Eisenchlorid, die grüne, welche bei Erwärmen von Morphin mit arsensaurem Natron und Schwefelsäure entsteht, sie alle zeigen nur mehr oder weniger intensive Beschattungen, ohne aber bestimmte abgegrenzte Linien oder Bänder hervortreten zu lassen. Nur die durch Zusammenbringen von Morphin mit Fröhde's Reagens entstehende violettrothe Färbung, die übrigens an Empfindlichkeit alle vorhergehenden weitaus übertrifft, lässt ein breites Absorptionsband im Grün erkennen. Diese Reaction hat jedoch den Nachtheil, die Färbung und damit auch die Absorption sehr rasch zu ändern, und verliert dadurch für die Spectroskopie an Werth. Hock hat bei seinen Versuchen gefunden, dass die violette Färbung des Morphins mit Fröhde's Reagens durch Einwirkung von Rohrzucker in eine dunkelgrüne umgewandelt wird, welche sich längere Zeit hält. Es ist jedoch erforderlich, dass man nach Zusatz des Zuckers mit einem Glasstäbchen einige Minuten agitirt, um die Färbung schön auftreten zu lassen. Diese dunkelgrüne Lösung zeigt sehr charakteristische Absorptionsverhältnisse, indem sie zwei deutliche dunkle Linien liefert, von denen sich die eine bei C, die andere bei D befindet. Beide sind durch ein schmales Band orangen Lichtes getrennt. Der grösste Theil des Grün geht hindurch, während von Blaugrün an das Spectrum verdunkelt ist (Curve 6a).

§ 292. **Narcotin.** Zum Nachweise des Narcotins bedient man sich hauptsächlich der Farbenreactionen, welche durch Erdmann's Mischung und Fröhdes Reagens erhalten werden. Erdmann's Mischung nimmt bei Einwirkung auf Narcotin eine rothe Färbung an, welche spectroskopisch durch ein breites Band im Blaugrün auf F ausgezeichnet ist (Curve 7). Die Absorption ist etwas verwaschen, aber immerhin noch deutlich erkennbar. Für

Fig. 186.



den spectralanalytischen Nachweis noch charakteristischer ist die Grünfärbung, welche bei Auflösen des Narcotins in Fröhde's Reagens entsteht. Durch dieselbe erscheint ein dunkler Streifen im Gelb auf der Linie D; die grüngelben und grünen Strahlen gehen hindurch, aber von Blaugrün an beginnt wieder intensive Verdunkelung (Curve 8).

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Narcotin anfangs farblos; die Lösung wird rasch gelb und nach einigen Stunden rothgelb; sie zeigt sodann Beschattung von Blau und Violett. Erwärmt man jedoch Narcotin mit Schwefelsäure, so tritt eine

au-violette Färbung ein, welche schon von Gelbgrün an mässig rdunkelt.

§ 293. **Codeïn.** In Erdmann's Mischung löst sich Codeïn it gelblicher Farbe, mit Fröhde's Reagens dagegen färbt es sich enso wie Narcotin, dunkelgrün. Während nun bei Narcotin, ie schon oben mitgetheilt, diese grüne Lösung eine starke Abrption auf D bewirkt, ist bei Codeïn, unter denselben Verltnissen bei D nur eine sehr schwache Beschattung wahrzunehmen. ı dem spectralen Nachweise eignet sich bei Codeïn sehr gut die othfärbung, welche dasselbe mit Schwefelsäure und Rohrzucker nimmt. Diese rothe Lösung zeigt eine deutliche Absorptionsiie in der Mitte von Grün zwischen E und b (Curve 9). Die eaction gelingt am besten, wenn man das Codeïn, mit etwa seinem erfachen Gewichte Rohrzucker vermengt, in verdünnter Schwefelure löst und dann tropfenweise unter Umrühren so viel conntrirte Schwefelsäure beigiebt, bis sich die Flüssigkeit hochroth rbt. So lange die Färbung noch sehr intensiv ist, wird das nze Spectrum bis auf Roth verdunkelt; bei dem Verdünnen mit rdünnter Schwefelsäure erblickt man aber sehr deutlich den reifen im Grün.*)

§ 294. **Papaverin.** Von concentrirter Schwefelsäure wird apaverin mit violetter Farbe gelöst. Diese Flüssigkeit absorbirt rzugsweise Grün, ohne indessen ein eigentliches Band erkennen lassen. Enthält die zur Auflösung dienende Schwefelsäure eine our übermangansaures Kali, so entsteht eine blaugrüne Färbung, elche ein dunkles Band im Gelb auf D zeigt; das rothe und üne Licht ist sichtbar, Blau und Violett aber verdunkelt. In e Schwefelsäure darf man jedoch nur so viel übermangansaures ali eintragen, dass sie schwach gelb gefärbt wird (Curve 10).

§ 295. **Cryptopin.** Die Lösung des Cryptopins in conntrirter Schwefelsäure ist von blauer, ein wenig ins Violette ielender Farbe. Sie unterscheidet sich durch ihre Absorptionsrhältnisse wesentlich von der ebenfalls blau-violetten Färbung s Papaverins in Schwefelsäure, welche nur einen Schatten auf rün giebt, während die Cryptopin-Schwefelsäure zwei schöne ınkle Linien im Gelb und Grüngelb erkennen lässt. Die eine findet sich bei D, die andere bei D $^1/_3$ E (Curve 11). Die irbung darf jedoch nicht zu intensiv sein, da sonst die beiden nien zu einem einzigen breiten Bande zusammenfliessen. Eine enfalls sehr schöne Farbenreaction, die auch durch Absorption sgezeichnet ist, erhält man bei Auflösen von Cryptopin in Erdann's Mischung. Es entsteht dadurch eine dunkelgrüne Färbung, elche Blau und Violett absorbirt, Grün hindurchlässt und im ange zwischzn C und D ein Band wahrnehmen lässt (Curve 12).

*) Nach Poehl löst sich Codeïn in Fröhde's Reagens grün d geht bald in Blau über und zeigt dann einen Absorptionsreif von C bis D neben einseitiger Absorption des Blau.

§ **296. Meconsäure** giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung, welche indess keine specifische Absorption bietet.

§ **297. Strychnin.** Die empfindlichste Farbenreaction auf Strychnin ist bekanntlich die von Otto gefundene Violettfärbung von Strychninchromat durch concentrirte Schwefelsäure. Man operirt, wie Otto angiebt, am besten so, dass man das Strychnin in schwefelsäure- oder salpetersäurehaltigem Wasser aufnimmt und einige Tropfen Kaliumbichromatlösung bis zur Gelbfärbung zusetzt. Die hierbei sich ausscheidenden Krystalle von Strychninchromat geben die Reaction am schönsten. Solange die Färbung noch blauviolett ist, wird das ganze Spectrum bis auf Roth verdunkelt; sobald die Flüssigkeit jedoch violettroth wird, lässt sich ein breites Band im Grün zwischen E und F wahrnehmen. Die Otto'sche Reaction verschwindet jedoch bald.

Besser verfährt man nach Hock, wenn man ein wenig Strychninchromat oder einen Strychninkrystall unter Beigabe einer minimen Spur Kaliumbichromatlösung in verdünnter Schwefelsäure löst und hierauf concentrirte Schwefelsäure eintröpfelt, wodurch eine durch Violett rasch in Orange übergehende Färbung entsteht. Dieselbe zeigt das Band zwischen E und F ausserordentlich deutlich, hält sich tagelang und wird selbst durch Zumischen von etwas Wasser nicht verändert (Curve 13). — Brucin in derselben Weise behandelt, bewirkt nicht das Erscheinen eines Streifens. — Salpetersaures Strychnin mit concentrirter Salzsäure erhitzt, ruft eine sehr schöne Rothfärbung hervor, welche das ganze Grün in Form eines breiten Bandes verdunkelt. Dieselbe Färbung erhält man, wenn man reines Strychnin mit Salzsäure bis zum Kochen erhitzt und der heissen Flüssigkeit ein Tröpfchen verdünnter Salpetersäure beifügt. Die Reaction ist nicht so fein wie die Otto'sche, aber immerhin durch ihre Absorption charakteristisch.

§ **298. Brucin.** Die Farbenreactionen des Brucins bewirken keine besonders charakteristischen Absorptionen.

§ **299. Veratrin.** Trägt man Veratrin in concentrirte Schwefelsäure ein, so färbt sich die Säure erst gelb und nach einiger Zeit kirschroth. Diese kirschrothe Färbung absorbirt bei concentrirter Lösung alle Strahlen bis auf Roth und Orange; bei verdünnter Lösung bemerkt man hingegen ein breites Band im Grün zwischen D und b (Curve 14). — Erhitzt man Veratrin mit concentrirter Salzsäure, so erhält man eine schöne carmoisinrothe Lösung, welche ebenfalls das Band im Grün, jedoch weniger intensiv erkennen lässt. Das in Veratrum album und viride vorkommende Jervin bietet dieselben Farbenerscheinungen wie Veratrin. Die carmoisinrothe Lösung in Schwefelsäure lässt jedoch zwei schwache dunkle Linien erkennen, von denen die eine bei D $^1/_3$ E, die andere bei b $^2/_3$ F sich befindet. Die Linien nehmen indess die gleiche Lage ein wie das Band des Veratrins. Sabadillin, welches neben Veratrin in den Sabadillsamen enthalten ist, unterscheidet sich in Bezug auf Farbenreactionen und Absorption nicht von Veratrin. Diese Thatsachen führen auf die Annahme, dass Jervin und Sabadillin nicht ganz rein waren.

§ **300. Amygdalin, Cubebin und Salicin.** Jeder dieser drei Körper wird von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst. Diese Färbungen, welche einander ähnlich sind, können durch ihre Absorption sehr leicht unterschieden werden. Alle drei liefern Absorptionsbänder im Grün, von denen aber jedes eine andere Lage einnimmt. Das Band des Amygdalins ist nicht so intensiv als die beiden andern; erwärmt man jedoch die Lösung ein wenig, so erblickt man dasselbe ebenfalls sehr deutlich. Es befindet sich im Gelbgrün bei D $^1/_3$ E (Fig. 187 Curve 15).

Das Band der Cubebinlösung liegt in der Mitte von Grün auf E. Es ist sehr intensiv und noch bei starker Verdünnung zu erkennen (Curve 16). — Die rothe Färbung, welche Salicin mit Schwefelsäure annimmt, erzeugt ein schönes breites Band im Blaugrün bei b $^1/_2$ F (Curve 17).

§ **301. Phloridzin** löst sich in Schwefelsäure mit gelblicher Farbe auf und bietet damit keine charakteristische Absorption. Dagegen ist die Blaufärbung, welche man bei Eintragen von Phloridzin in Fröhde's Reagens erhält, spectroskopisch interessant. Sie zeigt nämlich einen Streifen im Gelb auf D und ein breites Band im Blaugrün auf F. Sobald jedoch die Farbe in Grün übergeht, werden die Streifen undeutlich (Curve 18a).

§ **302. Chinin.** Die von Brandes gefundene Chinin-Probe basirt auf der Grünfärbung, welche durch Auflösen von Chinin in Chlorwasser und Zusatz von Ammoniak erhalten wird. Die Flüssigkeit absorbirt bei concentrirter Lösung das ganze Spectrum bis auf Grün; beim Verdünnen indessen verbreitet sich der sichtbare Spectraltheil von Grün aus. — Versetzt man eine Chininsalzlösung zuerst mit Chlorwasser, dann mit gelbem Blutlaugensalz, so entsteht eine rothe Färbung, die besonders intensiv auf Zusatz von etwas Ammoniak hervortritt. Der rothe Farbstoff wird sehr gut von Chloroform gelöst, wodurch die spectroskopische Prüfung erleichtert ist. Diese Lösung in Chloroform gelöst giebt ein breites Band im Grüngelb (Curve 18).

§ **303. Solanin und Solanidin.** Concentrirte Schwefelsäure löst das Solanin mit röthlichgelber Farbe, welche nur einen Schatten auf Grün und schwache Absorption von Violett hervorruft. Fügt man aber dieser Lösung unter Umrühren einige Tropfen Wasser bei, so wird die Färbung rosenroth und zeigt dann eine deutliche Absorptionslinie im Grün bei E (Curve 19). Verwendet man zur Lösung statt Schwefelsäure Fröhde's Reagens und giebt einige Tropfen Wasser zu, so zeigt sich neben einer Linie im Grün bei D $^1/_2$ E noch ein Streifen im Blaugrün vor F.

§ **304. Solanidin,** welches man durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Solanin oder durch Sublimation desselben erhält, bietet noch charakteristischere Absorptionsverhältnisse. Es löst sich in Schwefelsäure ebenfalls röthlichgelb und wird auf Zusatz einiger Tropfen Wasser roth, lässt aber ausser einer schmalen Linie auf E noch ein schönes breites Band auf F erscheinen (Curve 20). — Erwärmt man Solanidin mit Schwefelsäure und rührt einige Tropfen

Wasser ein, so zeigt sich das Band auf F und gleichzeitig ein Streifen im Gelb auf D (Curve 21).

Fügt man der gelben Lösung von Solanidin in Fröhde's Reagens einige Tropfen Wasser bei, so entsteht eine braunrothe Färbung, welche bei grösserem Wasserzusatz in Blaugrün übergeht. Diese Flüssigkeit giebt ein ausgezeichnetes Absorptionsspectrum; ein intensiver dunkler Streifen durchzieht das Roth bei C, dann folgt eine schwache Linie im Gelb vor D und zugleich ist im Grün bei D 1/2 E und im Blaugrün bei F je ein Streifen zu erkennen (Curve 22).

§ **305. Cotoïn und Paracotoïn.** In dem Verhalten dieser beiden Stoffe gegen Schwefelsäure, Salzsäure, Erdmann's Mischung und Fröhde's Reagens, ist ein charakteristischer Unterschied nicht wahrzunehmen. Dagegen bietet das Verhalten derselben gegen concentrirte Salpetersäure ein gutes Erkennungsmittel. Während sich nämlich Cotoïn mit concentrirter Salpetersäure zuerst grüngelb und dann gelbroth färbt, ist die Lösung des Paracotoïns in Salpetersäure intensiv grün. Untersucht man beide Flüssigkeiten mit dem Spectroskop, so lässt die Cotoïnlösung nur eine Verdunkelung von Blau und Violett erkennen, während die grüne Lösung des Paracotoïns noch ein breites Band im Orange zeigt, welches sich von C bis D erstreckt.

§ **306. Arbutin.** Das in den Blättern der Bärentraube enthaltene Glycosid Arbutin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe. Diese Flüssigkeit lässt keinen Absorptionsstreifen wahrnehmen; dagegen lässt die violette Färbung, welche Arbutin in Fröhde's Reagens hervorruft, ein breites Band im Grün und Blaugrün von E bis F 1/3 G erscheinen (Curve 23).

§ **307. Urson.** Das ebenfalls in den Bärentraubenblättern enthaltene Urson, durch welches concentrirte Schwefelsäure orangeroth gefärbt wird, lässt durch diese Lösung einen deutlichen Streifen im Grüngelb bei D 2/3 E erkennen*) (Curve 24).

§ **308. Coniferin.** Das in dem Cambialsaft der Coniferen enthaltene Coniferin giebt sowohl mit concentrirter Schwefelsäure als auch mit Fröhde's Reagens eine violette Lösung. Sie bewirkt das Erscheinen eines breiten Absorptionsbandes im Gelbgrün, welches sich zwischen D 1/3 E und b befindet (Curve 25).

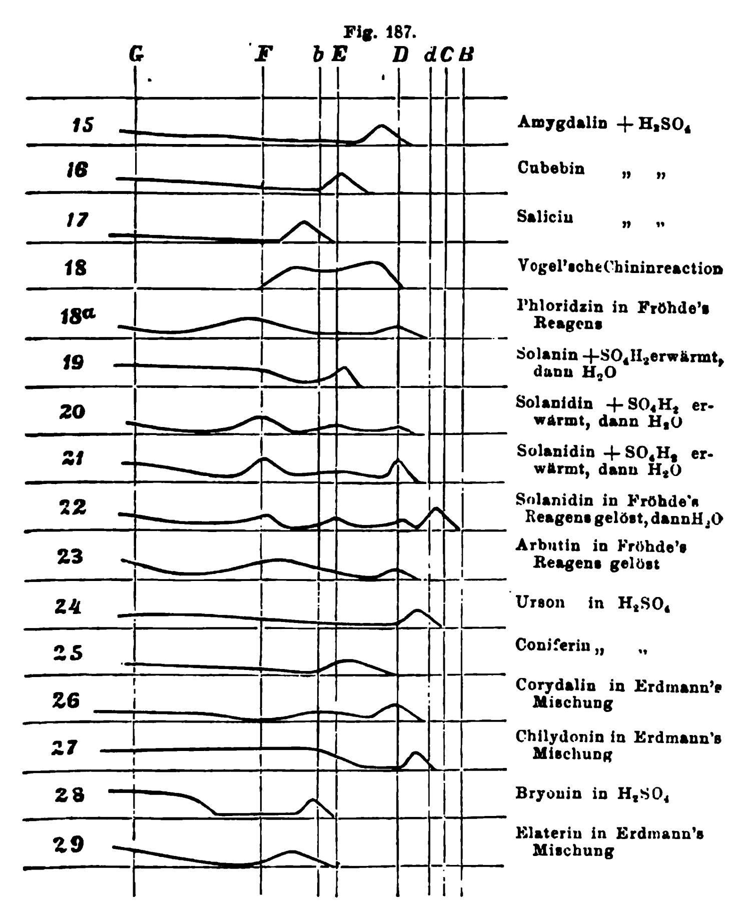
§ **309. Corydalin,** löst sich in Schwefelsäure mit gelblicher Farbe; mit Erdmann's Mischung oder Fröhde's Reagens färbt es sich jedoch schön blauviolett und zeigt nun ein Absorptionsband im Orange und Gelb von C 1/3 D bis D 1/3 E (Curve 26).

§ **310. Chelidonin,** welches von Schwefelsäure ebenfalls mit gelblicher Farbe gelöst wird, bewirkt in Erdmann's Mischung oder Fröhde's Reagens eine schöne Grünfärbung. Sie ist durch einen dunklen Streifen im Orange ausgezeichnet, welcher sich von C 1/2 D bis D ausdehnt (Curve 27).

§ **311. Bryonin** färbt concentrirte Schwefelsäure gelbroth und lässt dann einen zwar schwachen, aber immerhin deutlich erkennbaren Streifen in Grün bei E b wahrnehmen (Curve 28).

*) Diese Angabe steht mit Hock's Figur im Widerspruch.

Fig. 187.



§ **812. Elaterin.** Die Schwefelsäurelösung des Elaterins ist gelb und zeigt nur Beschattung von Blau und Violett. Mit Erdmann's Mischung dagegen giebt es eine orangefarbene Lösung, welche ein intensives breites Band im Blaugrün hervorruft. Die Verdunkelung beginnt schon bei E und endet im Blau bei F $^1/_3$ G (Curve 29).

§ **813. Papaverin** giebt nach Poehl mit concentrirter SO_4H_2 erhitzt eine blaue Lösung mit breitem Schatten von B bis D $^3/_4$ E und einseitiger Absorption des Blau.

Capitel IV.

Verschiedene Nahrungs- und Genussmittel und ihre Verfälschungen.

§ 314. Ueber den Nachweis von Mutterkorn im Mehl. Im sogen. Mutterkorn [Sclerotium clavus (auch secale cornutum), einem krankhaften Auswuchs des Roggens, der beim Mahlen in's Mehl geräth] findet sich neben Chlorophyll die sogen. Sclerotinsäure neben Sclererythrin.*) Beide sind giftig und färben das Brot röthlich; sie geben ein zur Erkennung sehr geeignetes Spectrum, welches jedoch durch die gleichzeitig auftretenden Chlorophyllstreifen zu Irrthümern führen kann. Die charakteristischen Absorptionsstreifen des ätherischen Mutterkornauszugs fallen nämlich mit den Chlorophyllstreifen IV und V zusammen. Die genaue Lage ist nach Wolff

bei Mutterkorn: D 64 E bis D 97 E; E 46 F bis E 83 F,
„ Chlorophyll: D 60 E „ E; E 30 F bis E 75 F.

Wolff empfiehlt zur Erkennung folgendes Verfahren mit Hülfe des von E. Schulze modificirten ebenso einfachen, wie zweckmässigen Tollens'schen Fettbestimmungsapparates**) (Zeitschrift f. analyt. Chemie 17 p. 174). In die zur Aufnahme der zu extrahirenden Substanz bestimmte innere Röhre wird, nachdem deren unteres etwas eingezogenes Ende mit Filtrirpapier und darüber gelegte Gaze verschlossen, 10,0 g des zu untersuchenden Mehles gegeben, das unten etwas schräg abgeschliffene Ende des kleineren Extractionsapparates mit einem kleinen Kolben, worin 15,0 g Aether, das obere Ende desselben in geeigneter Weise mit einem Rückflusskühler verbunden. Durch eine in genügender Entfernung unter den Kolben gestellte sehr kleine Gasflamme wird die Destillation des Aethers und dadurch stattfindende Extraction des Mehles bewirkt. Nach längstens einer Stunde in dieser Weise fortgesetzten Extraction wird das Mehl in einen ca. 30,0 g fassenden Glashafen mit nicht zu enger Oeffnung und gut schliessendem Glasstöpsel gegeben, 10,0 g Aether und 15 Tropfen mixt. sulfurica acida***) zugefügt und unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden macerirt. War das Mehl frei von Mutterkorn, so ist der nach dieser Zeit abfiltrirte Aetherauszug, in 5 cm dicker Schicht beobachtet, farblos oder kaum schwach gelblich tingirt und giebt durchaus keine Absorption; bei Anwesenheit von nur 0,25 % Mutterkorn dagegen ist die Lösung in 5 cm starker Schicht deutlich röthlich

*) S. chem. Centralblatt 1878 S. 125.

**) Die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin liefert diese kleinen Apparate zum Preise von 1,50 M.

***) D. i. eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure mit 3 Vol. Alkohol.

gefärbt und das charakteristische Absorptionsspectrum des Secale cornut. noch wahrnehmbar.

Saurer Aetherauszug von 10,0 g Roggenmehl, in 5 cm dicker Schicht beobachtet, ist fast farblos, mit einem kleinen Stich ins Gelbliche und giebt keine Absorption.

Saurer Aetherauszug von 10,0 g Weizenmehl. Filtrat farblos, ebenfalls keine, dagegen

Saurer Aetherauszug von 10 g Roggenmehl mit 0,5 % Mutterkorn oder

Weizenmehl mit 0,5 % Mutterkorn zeigt deutliche röthliche Färbung und deutliches Absorptionsspectrum.

Bei saurem Aetherauszug von 10,0 g Mehl mit 0,25 % Mutterkorn war Absorptionsspectrum noch erkennbar.

§ **315. Malz.** Wenn „Malz" in heissem Wasser digerirt wird, so wird ein orangegelber Farbstoff ausgezogen; die Lösung enthält aber so viel Zucker und Gummi, dass die nöthigen Experimente dadurch gehindert werden. Sie muss desshalb bis zur Dichtigkeit von Syrup abgedampft, Alkohol nach und nach zugegeben und der ausgeschiedene Gummi und Zucker gut verrührt werden, so dass so viel Farbstoff als möglich vom Alkohol gelöst wird. Nachdem diese Lösung gestanden hat, bis sie ganz klar ist, giebt sie bei dem Abdampfen einen blass orangegelben Syrup, welcher, in Wasser oder Alkohol gelöst, ein Spectrum ohne sehr bestimmten Charakter giebt. Ammoniak macht sie tiefer und glänzender gelb, die gleiche Aenderung entsteht, wenn Schwefelsäure zugesetzt wird. (Bei allen diesen Prüfungen muss man eine Mischung von gleichen Mengen der concentrirten Säure und Wasser anwenden.)

Die Farbe von Malz wird viel dunkler durch Zufügen von Salpetersäure oder Kalium-Chlorat; aber zu viel von letzterem macht, dass es schnell zu Hellgelb verblasst, während Natrium-Hypochlorit in geringer Menge es etwas mehr orange macht; Zusatz von grösserer Menge ändert es in sehr blasses Gelb um. Ein charakteristischeres Reagens ist Natrium-Hypochlorit (unterchlorigsaures Natron, Eau de Javelle) zu einer wässerigen oder alkoholischen Lösung gegeben, in welcher ein wenig Citronensäure aufgelöst ist. Die Zugabe einer passenden Menge Hypochlorit macht die wässerige Lösung fleischfarbig, sie wird bald trübe, und wenn sie steht, so lässt sie einen reichlichen fleischfarbenen flockigen Satz fallen. Das Spectrum ist nach Sorby mässig dunkel von D $^{3}/_{4}$ E bis F $^{1}/_{2}$ G, heller von da bis F $^{3}/_{4}$ G, dann mässig dunkel ohne bestimmte enge Absorptionsbänder. Wenn aber die Farbe in Alkohol gelöst war, bleibt die Lösung klar und zeigt ein wohl markirtes Band am gelben Ende des Grün, welches sich zwischen D $^{1}/_{4}$ E bis D $^{5}/_{8}$ E befindet, wenn die Farbe tiefer wird, deutlicher erscheint und bis D $^{2}/_{3}$ E geht. Der fleischfarbene Bodensatz von der Lösung im Wasser wird durch Alkohol leicht aufgelöst und giebt das gleiche Spectrum. Diese Erscheinungen sind so charakteristisch, dass der Farb-

stoff des „Malzes" in complicirten Mischungen leicht erkannt werden kann.*)

§ 316. **Gelbwurz (Curcuma).** Sorby theilt über diesen Stoff, den wir bereits § 263 besprochen, noch Folgendes mit. Die beste Probe für das Vorhandensein von Curcuma ist der sehr stark fluorescente Charakter der Lösung in Benzol. Die alkoholische Lösung ist viel weniger fluorescent. Um die Fluorescenz zu entdecken und das Spectrum des zerstreuten Lichtes zu untersuchen, benutzt man Gefässe, ungefähr $^3/_4$ Zoll hoch, aus mässig dickem Glasrohr gemacht, mit einem inneren Durchmesser von etwa $^1/_8$ Zoll, an einem Ende gerade geschnitten und polirt und am anderen, welches durch schwarzen Lack in einen kleinen Messingfuss gesetzt wird, zugeschmolzen. Wenn man eine klare Lösung hineinbringt, sie mit einem kleinen Stück dünnem Glas zudeckt, die Röhre auf der Seite durch starkes Tageslicht erhellt und in der Achsenrichtung hinuntersieht, so erscheint die Flüssigkeit ganz schwarz, wenn sie gar nicht fluorescent ist. Solche Röhren können leicht auf das Gestell des Mikroskops gestellt werden, um das Fluorescenz-Spectrum zu beobachten, welches in manchen Fällen merkwürdig ist, indem es eines oder mehrere schmale glänzende Bänder zeigt. (Sorby beobachtet stets mit dem Mikrospectroskop, aus dem zu dem Zweck die Objectivlinsen herausgeschraubt werden, s. p. 61).

Bei „Gelbwurz" giebt ein sehr geringes Quantum in Benzol gelöst eine prächtige mehr oder weniger blaugrüne Fluorescenz, mit keinen besonders dunkeln oder glänzenden Bändern. Zur Untersuchung gelbwurzhaltigen Bieres muss 15 Gramm desselben zu einer so kleinen Masse abgedunstet werden, dass es nur ungefähr einen halben Zoll Höhe in einem Proberohr von $^1/_2$ Zoll Durchmesser einnimmt; dazu giebt man eine gleiche Menge Benzol, mit dem gleichen Quantum Alkohol; denn ohne letzteren sammeln sich die Tröpfchen von Benzol sehr langsam. Nachdem das Ganze wohl geschüttelt ist, muss die Röhre bei Seite gesetzt werden, bis das Benzol sich oben als klare Lösung gesammelt hat, die dann in eines der eben beschriebenen Gefässe gebracht wird. Bei reinem Bier ist diese Lösung von schwach gelber Farbe, aber beinahe nicht fluorescirend. Wenn jedoch nur ein Gran „Gelbwurz" zu einer Gallon Bier gethan ist, wird die Fluorescenz so stark, dass sie nicht vortheilhafter gesehen werden könnte, und sogar $^1/_{10}$ Gran per Gallon kann mit Sicherheit entdeckt werden.

§ 317. **Senf.** Die natürlichen Senfsamen enthalten eine gelbe, im Wasser lösliche Farbe, ähnlich derjenigen, welche man bei vielen gelben Blättern findet; ferner eine gelbe in Wasser un-

---

*) Sorby giebt ausser diesen Kennzeichen für Malz noch andere für Hopfen, Lakritze, Würze, Colombiwurzel, die wir weglassen, weil sie uns nicht charakteristisch genug erscheinen.

lösliche, aber in Alkohol lösliche Farbe, welche dem Xanthophyll der gelben Blätter entspricht; oft ist auch bei nicht ganz reifen Samen ein kleines Quantum Chlorophyll vorhanden. — Gepulverter Senf wird in Alkohol digerirt, ungefähr ein gleiches Quantum Wasser dazu gethan und die Lösung filtrirt. Mit Benzol gerührt kommt dieses hinauf, mit der Farbe von Gelbwurz, welche durch ihre stark grüne Fluorescenz leicht entdeckt werden kann (s. o.). Chlorophyll erkennt man an seinem Spectrum mit gut markirten Absorptionsbändern (§ 270).

§ **318. Käse.** Käse von Orangefarbe wurde von Sorby in Schwefelkohlenstoff digerirt, die Lösung mit Alkohol gewaschen und bis zum Trocknen abgedunstet. Bei Wiederlösung in Alkohol, Flüssigmachen mit etwas Wasser wurde ein bedeutendes Quantum öligen Stoffes abgetrennt, und nachdem die klare Lösung bis zum Trocknen abgedampft und in Schwefelkohlenstoff wieder gelöst war, gab sie schwache Streifen auf D $^{3}/_{5}$ E und b $^{3}/_{4}$ F, welche genau denjenigen von Orleans (Annatto — Bixa Orleana) entsprechen.

Bei allen solchen Untersuchungen ist es nöthig, hohe Flüssigkeitsschichten zu gebrauchen (Sorby braucht eine $2^{1}/_{2}$ Zoll hohe), so dass die Schwefelkohlenstoffmenge im Vergleich zu der Menge von Oelen gross sein kann; denn das Vorhandensein von viel Oel macht, dass die Bänder näher am blauen Ende sind, und stört die Entstehung des charakteristischen Spectrums.

§ **319. Butter.** Wenn gelbe Butter in ungefähr gleicher Art behandelt wird, erhielt man das Spectrum sehr schwach schattirt auf E $^{1}/_{2}$ b und b $^{3}/_{4}$ F. Dieses ist ganz verschieden von dem bei Käse und entspricht dem Spectrum der Farbe der äusseren Orangetheile von Rüben. Möglich, dass der Farbstoff von den zum Futter für die Kühe verwendeten Rüben herstammte.

§ **320. Untersuchung von Spirituosen.** a) Fuselöl. Nach Uffelmann ist es leicht, mit Hilfe des Spectroskops das Fuselöl auch in sehr geringen Mengen nachzuweisen. Man schüttelt die zu untersuchende Flüssigkeit mit Aether stark aus, setzt dann soviel Wasser zu, bis der Aether sich absetzt, lässt den abgeheberten Aether verdunsten, übergiesst den Rückstand, nachdem man zur Controle den Geruch desselben feststellte, mit reiner concentrirter Schwefelsäure, erwärmt vorsichtig, bis sich das Ganze goldgelb färbt, kühlt nun ab und prüft spectroskopisch. Man findet bei Gegenwart von Fuselöl ein deutliches Absorptionsband zwischen G und F, etwas näher der letzteren Linie. Ein Gehalt von 0,03 Procent Fuselöl ist auf diese Weise sicher zu erkennen. — U. führt hier noch einen Controlversuch an. Giesst man zu dem Rückstande der Aetherausschüttlung (in einer weissen Porzellanschale) 2 Tropfen einer, durch Zusatz von 1proc. Salzsäure grüngefärbten, frisch bereiteten Methylviolettlösung, so erscheinen beim Hin- und Herbewegen der Schale, falls Fuselöl zugegen ist, blau gefärbte, ölige Tropfen, welche auf der grünen

Flüssigkeit schwimmen. (Amylalkohol extrahirt aus der sauren Methylviolettlösung einen veilchenblauen Farbstoff.)

Ist neben Amylalkohol **Furfurol** in geringer Menge in dem Branntweine vorhanden, so ruft concentrirte Schwefelsäure in dem Aetherrückstande sofort gelbe Färbung hervor. Untersucht man nun spectroskopisch, so findet man ein mehr oder weniger dunkles Absorptionsband auf b $^{1}/_{2}$ F bis F, selbst über F und andrerseits bis b reichend. Erhitzt man die Flüssigkeit jetzt, so färbt sie sich dunkler, und verdünnt man wieder mit Wasser bis zur mattgelben Farbe, so zeigt das Spectroskop zwei Absorptionsbänder, eins zwischen G und F, dem Amylalkohol zukommend, das andere zwischen b und F, vom Furfurol herrührend.

b) **Nachweis anderer Farbstoffe in Spirituosen.** **Fuchsin** s. § 221.

Orseille giebt nach Uffelmann, wenn weder Säure, noch Ammoniak vorhanden, 1) ein dunkles Band auf D bis nach D $^{1}/_{3}$ E, 2) einen schmalen Absorptionsstreifen auf D $^{6}/_{8}$—$^{7}/_{8}$ E und 3) ein Band auf dem Felde F bis F $^{1}/_{2}$ b.

Zur Nachweisung des Anilinroths in Orseille-Extract eignet sich die **Pikrinsäure**, die in dem mit Wasser verdünnten Orseille-Extract keinen Niederschlag hervorbringt; so bald man aber etwas Anilinroth hinzugemischt hatte, einen starken braunen Niederschlag erzeugt, der aus dem Pikrate des Rosanilins besteht. Man kann auf diese Weise äusserst kleine Mengen von Anilinroth, ebenso auch Anilinviolett in der Orseille nachweisen. Bei solchen kleinen Mengen bleibt jedoch der Niederschlag sehr lange suspendirt, die Flüssigkeit erscheint fast klar bei durchfallendem Lichte, und nur bei auffallendem Lichte erkennt man an der braunen Trübung der Flüssigkeit die Gegenwart des höchst feinvertheilten Niederschlages, der sich erst nach einigen Tagen vollständig zu Boden setzt (Heppe).

Indigocarmin s. § 241.

Pikrinsäure s. § 367. Die Färbungen der P. mit Cyankalium resp. mit H_2S geben keine brauchbaren Spectralreactionen.

Safran s. § 408.

c) **Untersuchung von Branntwein auf Schwefelsäure und Salzsäure nach Uffelmann.** Die Prüfung geschieht in der Weise, dass man das spectroskopische Verhalten einer hinzugefügten Lösung von Methylviolett untersucht. Man nimmt 150 ccm Branntwein, verjagt den Alkohol, setzt 12 ccm einer 0,005proc. Methylviolettlösung hinzu und prüft nun mit dem Spectroskope, ob sich auf d der Absorptionsstreif zeigt, welcher eintritt, wenn eine anorganische Säure auf jenen Farbstoff einwirkt. Ueber die Natur der Säure vermag diese Probe allerdings nichts anzugeben. (Archiv für Hygiene 1, 443.)

Capitel V.

Verschiedene Arzneimittel und Droguen.

§ 321. **Syrup Moror** der Apotheken erscheint braungelb, bsorbirt die linke Seite des Spectrums von Blau allmählich abnehmend bis Gelb und theilweise auch Roth und Orange, durch NH_3 wird er viel intensiver braungelb und absorbirt entsprechend tärker. NO_3H bewirkt keine Veränderung. Mit Fe_2Cl_6 färbt ich der Syrup grün ohne charakteristische Spectralreaction. Aether ieht den Farbstoff nicht aus.

§ 322. **Veilchensyrup** der Apotheken zeigt eine blassblaue Farbe und in 2 ccm dicker Schicht einen Absorptionsstreifen bei D. Mit Säuren wird er violett und zeigt dann Absorptionsband D—E, ndem er dann bedeutend stärker grün absorbirt. Mit Alkalien wird er grün und absorbirt dann Roth. Diese eigenthümlichen Reactionen unterscheiden ihn hinreichend von künstlichen Färbungen, wie durch Anilinblau etc. Anilinblau lässt sich aus Veilchensyrup eicht mit Amylalkohol extrahiren.

§ 323. **Prüfung auf Aloë.** Nach Bornträger prüft man inen Elexir, einen Liqueur, ein Bier etc. auf Aloë, indem man ine Probe der Flüssigkeit direct mit dem doppelten Volum Benzin kräftig ausschüttelt und das Verhalten des Benzins gegen Ammoniak beobachtet. Dieses färbt sich bei Gegenwart von Aloë beim Erwärmen schön violettroth. Durch Säure verschwindet die Farbe; mit Alkali kehrt sie wieder. Dieses Mittel zeigt Aloë noch in Verdünnung 1 : 5000 an. Verf. gelang das Ausschütteln besser mit Benzol. Die Färbung, welche NH_3, welches unter dem Benzol sich absondert, annimmt, giebt eine ähnliche Absorption wie Rothwein, d. h. einen Schatten im Grün. Tritt keine Rothfärbung des Ammoniaks ein, so ist jedenfalls die Aloë entweder ganz abwesend, oder nur in so geringen Mengen vorhanden, dass ie nicht in Betracht kommen kann.

Rhabarber soll sich ähnlich verhalten. Lohmann leugnet lies jedoch und bemerkt: Die Benzinlösung von Rhab. ist kaum gefärbt und man erhält beim Schütteln mit Ammoniaklösung eine ganz schwache Rosafärbung. Wird aber das Kaliumcarbonat der wässerigen Rhabarbertinctur mit Säure übersättigt und die enttandene grüne Mischung mit Benzin ausgeschüttelt, so erhält man beim nachherigen Behandeln mit Ammoniak eine ziemlich starke Färbung des letzteren.

§ 324. **Reaction für Thymol und Phenol** nach J. F. Eykmann und Hammersten. Löst man einen kleinen Krystall Thymol in ca. 1 ccm Eisessig und mischt dann 5—6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu, so entsteht auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure am Boden des Reagircylinders eine schön blaue Färbung, die sich durch Schütteln der ganzen Flüssigkeit mittheilt. Bei Gegenwart nicht zu geringer Mengen Thymol zeigt dieselbe Dichroismus, roth bei durchgehendem, blau bei reflectirtem Lichte.

Phenol unterscheidet sich bei dieser Reaction durch seine violett rothe Färbung vom Thymol. Salicylsäure, Menthol, Camphol und Borneol geben unter obigen Bedingungen keine Farben-Reaction.

Verfasser untersuchte die Färbung des Thymols, sie ist mehr violett als blau und von Dauer und giebt mit Eisessig verdünnt ein Band mit Maximum auf D $^1/_2$ d.

Phenol gab unter gleichen Umständen Braunfärbung und mit Eisessig verdünnt starke Auslöschung des Grünblau und Blau und Absorptionsstreif mit Maximum ebenfalls auf D $^1/_2$ d.

§ 325. **Eine neue Pyrogallol-Reaction** von O. Nasse. Wässrige und alkoholische Lösungen von Tannin, Gallussäure und Pyrogallol werden in Gegenwart von neutralen oder sauren, die genannten Körper übrigens weder fällenden, noch färbenden Salzen durch Jodlösung schön purpurroth gefärbt. Die Färbung ist nicht bleibend und verschwindet um so schneller, je wärmer die Flüssigkeit ist; sie zeigt ein Band auf D $^1/_3$ E.

§ 326. **Salicylsäure mit Kali** giebt eine rosarothe Lösung in H_2O, die einen kräftigen Streif zwischen D und E näher E zeigt und daneben die blaue Seite des Spectrums theilweise absorbirt, von Grün nach Blau hin ansteigend.

§ 327. **Phenolphtaleïn.** Dieser neuerdings in der Alkalimetrie von Dr. Luck empfohlene sehr empfindliche Indicator färbt bekanntlich alkalische Flüssigkeiten prachtvoll roth, während bei Uebersättigung derselben mit irgend einer Säure bei dem geringen Ueberschuss derselben die Flüssigkeit wieder farblos wird. Die durch Alkali hervorgerufene prächtig rothe Färbung giebt spectroskopisch geprüft ein breites nach Grün etwas verwaschenes Absorptionsband zwischen D 8 E—D 80 E (C. H. Wolff).

§ 328. **Pfeffermünzöl** hat nach Schack (Archiv d. Pharm. 3, 13, 19, 428) zwei Absorptionsstreifen, einen im Orange und Gelb und einen im Grün, wenn man es in 10proc. Essigsäure löst. Die Lösung wird langsam blau (im Laufe einer halben Stunde), dann zeigen sich die Streifen. Später wird sie grün und dann zeigt sich ein Streif im äussersten Roth.

§ 329. **Oleum Chamomillae aether.** Bei Gelegenheit der Destillation von Aqua Chamomillae aus frischen Kamillen, sammelte Wolff das sich abscheidende Oel, löste es in Alkohol und untersuchte die schön blau gefärbte Lösung desselben in geeigneter Verdünnung spectroskopisch. Ausser Absorption des Roth bis a 31 B giebt dieselbe zwei Absorptionsstreifen. Das erste Absorptionsband liegt zwischen B 23 C bis C 8 D, das zweite schwächere zwischen C 60 D bis D.

§ 330. **Oleum Belladonnae** und Hyoscyami enthalten Chlorophyll (s. § 270). Prüfungen auf Alcannaroth, Saffran, Safflor, Cochenille, Fuchsin s. unter rothe Farbstoffe.

§ 331. **Syrup Rhoead** der Apotheken, ziemlich intensiv rothgelb, löscht bis aufs Doppelte mit H_2O verdünnt, die blaue

Seite des Spectrums aus, allmählich abnehmend bis D; Orange und Roth werden nur wenig absorbirt.

Mit NH_3 färbt er sich graugrün, ähnlich Wein $+ NH_3$ und reagirt optisch ähnlich. Mit NO_3H wird er schöner roth und zeigt dann verdünnt, vollkommen rothweinähnliche Absorption. Mit Cu-Vitriol (nach Böttger's Vorschrift s. S. 431) wird er blassgrün. Mit Alaun keine Aenderung. Aether zieht den Farbstoff nicht aus.

Capitel VI.

Thierische Farbstoffe.

Blut.

§ 332. Das Blut bildet eine Flüssigkeit, in welcher der färbende Bestandtheil, die rothen Blutkörperchen schwimmen. Diese scheiden sich gemeinschaftlich mit Blutfibrin beim Stehen des Bluts an der Luft aus. Wird Blut geschlagen oder gequirlt, so erfolgt die Ausscheidung des Fibrins allein, die Blutkörperchen bleiben in Emulsion. Mischt man aber gequirltes (defibrinirtes) Blut mit gesättigter Glaubersalzlösung, so scheiden sie sich aus; sie enthalten einen sehr intensiven Farbstoff: das Haemoglobin. Zur Erkennung des Bluts dienen:

1) Die Beobachtung der kleinen Blutkörperchen, welche bei Menschenblut grösser sind als bei Thierblut. Dieses Kennzeichen ist aber bei älterem Blut verwischt.

2) Die mikroskopischen Blutkrystalle (Haeminkrystalle), welche sich bilden, wenn man Blutflecken bei Gegenwart von NaCl mit Eisessig bis zum Sieden erhitzt und dann erkalten lässt.

Diese Krystalle entstehen aus dem Haemoglobin durch Abspaltung des Albumins. Der Rest verbindet sich dann mit HCl (s. u.) zu Haemin.*)

3) Die verschiedenen Spectralreactionen des Blutfarbstoffs, die an Mannigfaltigkeit von keinem andern gefärbten Körper erreicht werden,*) so dass wir uns hier auf Schilderung der analytisch wichtigsten Reactionen (Haemoglobin, Haematin, Kohlenoxydhaemoglobin) beschränken müssen.

---

*) Siehe Preyer, Die Blutkrystalle, Jena 1871.

Das Haemoglobin absorbirt äusserst leicht Sauerstoff aus der Luft und bildet dann Oxyhaemoglobin unter höchst auffallender Veränderung des Absorptionsspectrums. Den aufgenommenen Sauerstoff giebt es leicht wieder an oxydirbare Körper ab. Dadurch bildet das in der Lunge mit Sauerstoff beladende Arterienblut den Sauerstofflieferanten für den ganzen Organismus. Das theilweis reducirte Blut kehrt als Venenblut zur Lunge zurück. Arterienblut ist hellroth, in dünnen Schichten scharlachroth, Venenblut dunkelroth, in dünnen Schichten purpurn, in sehr dünnen Schichten grün; beide zeigen eine höchst ausgezeichnete Absorption. Verdünnt man sie mit dem 40fachen Volumen Wasser, so erscheinen zwei höchst intensive Absorptionsbänder α und β im Grüngelb, die mit wachsender Verdünnung immer schmäler werden (Fig. 188, 1). Dieselben wurden zuerst von Hoppe-Seyler beobachtet (Virchow Arch. XXIII, 1862, 8), Ausserdem ist noch eine sehr starke einseitige Absorption im Blau zu bemerken. Diese Reaction gehört dem Sauerstoffhaemoglobin an.*)

Sinkt der Gehalt des Farbstoffs auf 0,01 pro cm, so verschwindet die Bande β bei Lösungen von 1 cm Dicke.

Der Streif α ist noch bei einem Farbstoffgehalt von $^1/_{34\,000}$ (d. i. $^1/_{4500}$ conc. Blutes) wahrnehmbar.

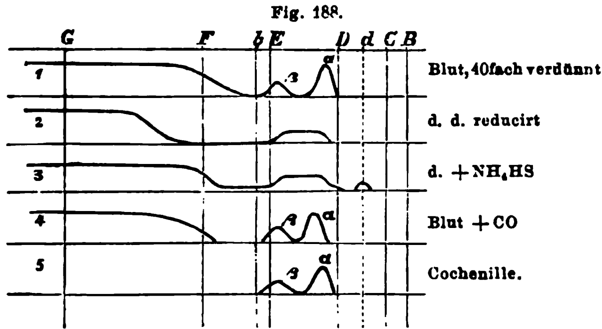
Eine Lösung von 0,08 Procent zeigt keine rothe Farbe mehr.

Der Streifen bei D erscheint zwar schmaler, jedoch intensiver als der breitere Streif bei E. Fig. 188 Curve 1 und Fig. 190, 1. 2 drückt die relative Intensität der Streifen aus. Das dunklere Venenblut giebt eine schwächere Absorption des Roth von C bis über B hinaus und stärkere des Grün als Arterienblut, sonst dieselben Streifen, da dasselbe noch reichlich Oxyhaemoglobin enthält.

Vollständige Reduction des Oxyhaemoglobin erzielt man durch alkalische Reductionsmittel [saure zersetzen das Blut (s. u.)]. Am besten wendet man Eisenvitriol mit Weinsäure und Ammoniak versetzt an. Etwa 1 Theil Eisenvitriol und 1 Theil Weinsäure gelöst in 10 Theile Wasser, dazu kurz vor Gebrauch 6 Theile Ammoniak gesetzt, giebt

*) 100 Gramm Rindsblut enthalten etwa 13,5 g Sauerstoffhaemoglobin.

Fig. 188.



eine reducirende Flüssigkeit, die noch in 5facher Verdünnung sehr kräftig wirkt. Setzt man letztgenannte Salzlösungen zu 40fach verdünntem Blut, so verschwinden allmählich die beiden Streifen α und β und statt deren stellt sich ein einziger, weniger intensiver, an den Rändern etwas verwaschener Streif ein (Fig. 188 Curve 2). Derselbe bildet sich auch durch Reduction bei freiwilliger Zersetzung des Bluts und gehört dem reducirten Blutfarbstoff, dem Haemoglobin an.*) Schüttelt man die reducirte Lösung mit Luft, so oxydirt sich der Blutfarbstoff wieder und alsdann erscheinen die beiden Oxyhaemoglobinstreifen Curve 1 wieder, um alsbald durch erneute Wirkung des gegenwärtigen Reductionsmittels zu verschwinden.

Schwefelammonium wirkt ähnlich wie Eisensalz; jedoch zeigt sich neben dem Streif zwischen E und D Curve 2) noch ein andrer auf d (Curve 3). Schwefelwasserstoff zeigt den Streif auf d noch ausdrucksvoller. Lässt man Blut einige Zeit stehen, so bildet sich Hoppe-Seyler's Methaemoglobin, welches einen Absorptionsstreifen auf C $^1/_3$ D, ausserdem 2seitige Absorption zeigt und sauer reagirt.

Gewisse Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure wirken ähnlich, wie die freiwillige Zersetzung: sie vernichten die Blutstreifen, indem die Flüssigkeit braunroth wird und erzeugen ein neues Band auf oder dicht bei C, das sogenannte Säureband.

*) Stokes nennt das Haemoglobin Purpurkruorin im Gegensatz zu Scharlachkruorin, das mit Oxyhaemoglobin identisch ist.

Verdünnt man dann die Flüssigkeit, so wird der Streif bei C blässer, die Durchsichtigkeit für Grün und Blau grösser und es treten zwei sehr verwaschene Streifen im Grün und Blau auf (der im Grün ist am besten zu bemerken), und ein blasser Streif nahe D.

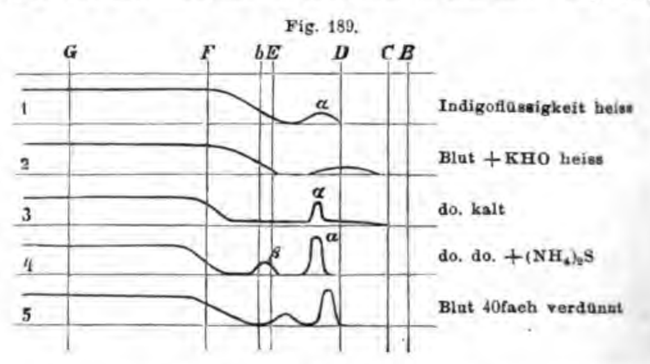
Ammoniak bringt die gewöhnlichen Blutstreifen wieder zum Vorschein.

Am besten erkennt man das Säureband beim Versetzen des Bluts mit einer reichlichen Menge Oxalsäure. Schüttelt man dann diese Lösung mit Aether, so entsteht Haematoin, welches das „Säureband" merklich verschoben zeigt (C $^1/_4$ D). Daneben drei Streifen analog dem sauren Blute, einer mit dem Wasserstreif δ bei D zu sammenfallend und zwei breitere mit Maximum auf D $^3/_4$ E und b $^1/_3$ F (Preyer).

Direct entsteht dieses Spectrum auch beim Vermischen von Blut mit wenig Essigsäure und passendes Verdünnen.

Haemin, die Substanz der Blutkrystalle (s. o.) löst sich nicht in den herkömmlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol etc. In Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure erfolgt die Lösung unter Zersetzung. Eine Lösung des Haemins in schwefelsaurem Alkohol (s. p. 460 Anmerkung) giebt einen starken Streif zwischen C und C $^1/_2$ D und drei schwache Streifen dem „Haematoin" zugehörig.

Fig. 189.



Erwärmt man verdünntes Blut mit Kali oder kohlensaurem Natron, so entsteht Sauerstoffhaematinalkali. Dieses zeigt heiss eine grüne Färbung, die beim Erkalten in Roth übergeht und einen Schatten auf D (Fig. 189 Curve 2). Bei Anwendung von starkem Aezkali oder Aeznatron erscheint beim Erkalten ein neuer enger, ziemlich intensiver Streif bei

$^{3}/_{5}$ D (Fig. 189 Curve 3)*) welcher beim Schütteln mit ıft verschwindet und dann dem Streif auf D Curve 2 atz macht.

Aus diesem Grunde stellt er sich bei Versuchen mit rdünnten Blutlösungen oft gar nicht ein.

Alle diese alkalischen Haematinlösungen ıne Ausnahme geben mit Schwefelammonium er ammoniakalischem weinsaurem Eisen eine chst intensive und für Blut sehr charakteristische Reaction, indem alsdann zwei charakteristische reifen, von reducirtem Haematin herrührend, erıeinen, der eine kräftiger und breiter etwas links von D d bis D $^{1}/_{2}$ E reichend, der andere schmäler auf E b ig. 189 Curve 4). Sie unterscheiden sich durch ihre verıiedene Intensität und Lage erheblich von den Oxyhaemobinbanden (Curve 5). In sehr verdünnten Blutsungen erscheint nur die Bande α.

Mit Blausäure erwärmt liefert Blut ein Spectrum ähnlich m des Haemoglobins (Fig. 188, 2).

Behufs Untersuchung eingetrockneter Blutflecke ıpfiehlt Preyer, dieselben mit halbprocentiger Kochsalzlösung fzuweichen und dann auf einem Uhrglase mikrospectroopisch zu prüfen; es müssen sich dann die Oxyhaemobinbanden zeigen und diese durch ein Reductionsmittel verıwinden.**)

*) Derselbe ist identisch mit dem Streif des reducirten Haetins α Fig. 189, 4, oder des Haemochromogens, wie man es ch nennt.

**) Ferry de la Belonne giebt folgendes Verfahren zur gerichtstlichen Blutuntersuchung an: Die blutige Leinwand zerreisst ın in Streifen, zerfasert dieselben und bringt die Fäden in eine ine Glasröhre mit 1% Kochsalzlösung, die nach einigen Stunden h braunroth färbt. Mit dem Spectroskop untersucht man diese üssigkeit auf Haemoglobin. Um Blutkörperchen zu finden, thut ın zu der Flüssigkeit 1—2 Tropfen concentrirter Chlorallösung, rauf bald ein rother Niederschlag entsteht. Mit einer Pipette mmt man die Flüssigkeit fort, breitet einen Tropfen des Niederhlages auf einem Objectträger aus und hält denselben mehrmals er die Spiritusflamme, dann bildet sich ein rothes Koagulum, von sich eine helle Flüssigkeit abscheidet, die man mit Fliesspier absaugt. Das zurückbleibende Koagulum färbt man mit chsin, spült ab und thut einen Tropfen verdünnte Essigsäure

Blutflecken auf Stoffen geben jedoch, wenn sie lange Zeit eingetrocknet sind, durch Schütteln mit Salzwasser nur schwierig das Blutspectrum. Falls man aber den Stoff mit Na_2CO_3 Lösung 1 : 10 erhitzt, erhält man leicht eine Lösung, die nach des Verfassers Versuchen nach Zusatz von NH_4SH durch die Haematin-Streifen α und β (Fig. 189, Curve 4) auf das bestimmteste die Gegenwart von Blut verräth und zur Nachweisung alten eingetrockneten Bluts die sicherste sein dürfte.

Durch Schütteln mit Luft werden die beiden Streifen in Folge von Oxydation zum Verschwinden gebracht, sie erscheinen aber durch erneute Reaction des noch vorhandenen Reductionsmittels von selbst wieder.

Es ist naheliegend, dass beim Erwärmen solcher Zeugfetzen mit kohlensaurem Natron auch der Farbstoff des Zeuges angegriffen werden kann. Eine Störung der spectralanalytischen Reaction ist aber dadurch nicht zu besorgen, denn wenn wirklich einzelne Farbstoffe Absorptionsstreifen zeigen, die mit denen des Bluts verwechselt werden können, so ist das Verhalten der letztern zu reducirenden und oxydirenden Körper von dem des Bluts total abweichend.

Reichardt behauptet, dass Indigocarmin mit Kali erhitzt eine rothe blutähnliche Flüssigkeit liefere, die einen Absorptionsstreif auf D gebe, dass demnach bei Untersuchung indigogefärbter Zeuge Irrthümer eintreten können. Gänge*) und der Verfasser wiesen jedoch nach, dass solche wohl zu vermeiden sind. Rothe Indigoflüssigkeit, sogen. Purpurschwefelsäure, die man durch Erhitzen von Indigotin mit KHO-Lösung erhält, giebt warm zwar einen Absorptionsstreif, dessen Lage, Charakter und Verhalten jedoch keineswegs mit dem des mit Alkali erhitzten Blutes übereinstimmt. Der Streif der Indigoflüssigkeit tritt dicht bei der Linie D auf und reicht bis etwa zur Mitte zwischen D und E, an beiden Rändern zeigt er sich etwas verwaschen (s. Fig. 189 Curve 1).

---

hinzu. Das Präparat wird durchsichtig, und roth gefärbt sind nur die Blutkörperchen, die man in grosser Menge unter dem Mikroskop findet. — Um Haeminkrystalle darzustellen, dampft man die rothbraune Flüssigkeit, bevor man Chlornatrium hinzufügt, auf dem Objectträger langsam erwärmend ein und lässt unter Erwärmung 1—2 Tropfen Eisessig einwirken. Wie oben erwähnt (s. p. 467), zeigen sich Blutkörperchen und Blutkrystalle in älteren Blutflecken nicht mehr.

H. Schiff hat in 100 Jahre altem, festgetrockneten Blut noch die Spectralbänder erkannt.

*) Archiv für Pharmacie 1876, drittes Heft. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1876, 588.

eim Abkühlen wird der Streif merklich blasser und verschwindet
i völligem Erkalten vollständig, indem zugleich die Farbe
r Flüssigkeit, wie auch Reichardt erwähnt, in Grün übergeht.
hwefelammonium bewirkt keine Veränderung dieser
pectralreaction, falls man lange genug mit conc. Lauge
hitzt hat.

Ganz anders verhält sich Blut. 2 CC. eines auf das 10fache
lumen verdünnten Blutes geben mit einigen Tropfen Natron-
uge (spec. Gewicht 1.4) erhitzt keine rothe, sondern eine grüne
rbung, die sich beim Erkalten in rothgelb verwandelte (Indigo-
ssigkeit verhält sich gerade umgekehrt).

Heiss zeigt die alkalische Blutlösung nur den mässig starken
bsorptionsstreif des Haematins von C $^1/_3$ D bis D $^1/_2$ E (Fig. 189
urve 2), abweichend von der Reaction der heissen Indigoflüssigkeit
urve 1). Beim Erkalten aber ändert sich die Reaction auffallend,
s breite wenig intensive Band (Curve 2) verschwindet und es
ellt sich dafür der schmale, intensive Absorptionsstreif auf
$^4/_5$ D ein (Curve 3), also wiederum eine Reaction, die total von
m Verhalten der Indigoflüssigkeit abweicht. Schüttelt man die
kaltete alkalische Blutlösung heftig mit Luft, so verschwindet
r Streif, kehrt aber beim Zusatz von Schwefelammonium höchst
tensiv wieder, zugleich stellt sich bei reicherem Gehalt an Haematin
r Streif auf E b ein (Curve 4). Dieses letztere Verhalten
acht eine Verwechslung mit Indigoflüssigkeit fast
möglich. Um zu sehen, in wie weit Indigocarmin bei der Blut-
action stören kann, versetzte Verf. verdünntes Blut mit etwas
digocarmin und erhitzte mit Natronlauge. Die heisse Flüssigkeit
b deutlich den breiten Streif α (Fig. 189 Curve 1), beim Erkalten
at aber der enge Blutstreif α (Curve 3) in sehr bestimmter Weise
f, während der Indigostreif verschwand und bei Zusatz von
$(NH_4)HS$ trat die Reaction (Curve 4) höchst intensiv auf. Mit
hlensaurem Natron erhitzt gab Indigocarmin warm und kalt
chts als den bekannten intensiven Indigostreif von C $^1/_4$ bis D
E, der bei Zusatz von $(NH_4)HS$ unter Entfärbung der Flüssig-
it verschwand und durch diese Reaction bestimmt von dem
reif des Blutes zu unterscheiden war. In conc. Lösungen von
digotin in Na_2CO_3 entsteht mit $(NH_4)HS$ ein schwacher Ab-
rptionsstreif zwischen D und E, der aber rasch verschwindet.

Auch Carmin kann nicht mit Blut verwechselt werden. Es
ebt zwar Streifen, die in der Lage mit den Oxyhaemoglobin-
reifen ungefähr stimmen, sich aber durch die verschiedene
tensität unterscheiden. Bei Blut ist der brechbarere schwächer,
i neutralem Carmin stärker; letzterer liegt mehr nach Blau
n. Carmin mit wenig Aetzkali versetzt, zeigt ein Spectrum, was in
wisser Verdünnung dem Blutspectrum sehr ähnlich ist, ebenso
it Weinsäure gelöster und mit NH_3 versetzter Carminlack. Die
kalischen Carminlösungen lassen aber die blaue Seite des Spec-
ums durch, welches Blut stark absorbirt und erleiden mit redu-
renden Agentien keine wesentliche Veränderung (s. p. 401).

Zur Erkennung des Bluts im Harn empfiehlt Wolff das Haematinspectrum (Fig. 189 Curve 4) nach folgendem Verfahren:

Ein bestimmtes Volumen des zu prüfenden Harns (30 bis 60 ccm) wird in einem genügend weiten und grossen Reagensglase mit $^{1}/_{10}$ Volumen (3 bis 6 ccm) 3proc. essigsaurer Zinklösung versetzt und darauf am besten im Wasserbade so lange erwärmt, bis der anfänglich sehr fein vertheilte Niederschlag zusammenballt und in Folge dessen sich schon innerhalb 10 bis 15 Minuten so rasch absetzt, dass der grösste Theil der überstehenden Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Der auf einem kleinen Filter gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wird, nachdem der Trichter auf ein kleines Reagensglas von circa 12 mm Weite und 10 cm Länge gestellt ist, mit einigen Cubikcentimetern Salmiakgeist übergossen, in welchem sich der Niederschlag, indem man ihn mit einer kleinen Federfahne umrührt und vom Filter loslöst, alsbald auflöst und als mehr oder weniger gefärbte klare Lösung in das Reagensglas filtrirt. Das Filter wird mit einigen Cubikcentimetern Wasser nachgespült, so dass das Gesammtfiltrat im Reagensgläschen 4 bis 5 ccm beträgt. Auf diese werden zunächst einige Cubikcentimeter Benzin geschichtet zum Schutz vor dem oxydirenden Einfluss der Luft und alsdann 2 Tropfen einer weinsäurehaltigen, schwefelsauren Eisenoxydullösung zugesetzt (Weinsteinsäure und schwefelsaures Eisenoxydul je 1 g, Wasser 10 g), welche alsbald durch ihre reducirende Wirkung etwa vorhandenes Haematin in reducirtes Haematin umwandeln und so, mit einem kleinen Taschenspectroskop beobachtet, die kleinsten vorhanden gewesenen Blutmengen durch das Absorptionsspectrum des reducirten Haematins Fig. 189 Curve 4 zu erkennen gestattet.

Um die Empfindlichkeit des Nachweises noch zu steigern, nimmt W. verschiedene lange Glasröhren, unten mit breitem Metallfuss und Fassung, nach Art der Polarisationsröhren, die, auf den Tisch des Mikroskops gestellt, eine Beobachtung der Flüssigkeit in der Längsrichtung durch das Zeiss'sche Mikrospectroskop gestatten. Ebenso gut kann man das Arrangement des Vogel'schen Universalinstruments Fig. 52, p. 56 anwenden, [s. auch unten Nachweis von CO.]

Wird Kohlenoxydgas in Blut geleitet, so wird dasselbe dunkler roth, so dass es stärker absorbirt als vorher, verdünnt erscheint es mehr rosa und giebt das Spectrum des Kohlenoxydhaemoglobins. Dieses zeigt den Blutstreifen α in veränderter Lage etwas mehr nach Grün hingerückt, wie man erkennen kann, wenn man mittelst Vergleichungsprimas CO-haltiges und unverändertes Blut neben einander betrachtet. Zugleich wird das helle Trennungsfeld der beiden Streifen trüber (Fig. 188 Curve 4 und Fig. 190 No. 2).

Das Spectrum des mit Kohlenoxydgas geschwängerten Bluts zeigt ein von gewöhnlichem Blut total abweichendes Verhalten gegen Reductionsmittel, wie $(NH_4)SH$, oder weinsaures ammoniakalisches Eisen.

Es bleibt nämlich bei Zusatz derselben unverändert. Dadurch ist es leicht möglich, Vergiftungen des Bluts mit CO nachzuweisen.

Kohlenoxydblut für sich allein hält sich jahrelang, dagegen in einer Leiche nur kurze Zeit (Wolff).

Ueber Nachweis von Kohlenoxydgas mittelst Blut.

Gesundheitlich noch wichtiger als der Nachweis einer Vergiftung durch Kohlenoxyd ist die Erkennung des gedachten giftigen Gases, um Vergiftungsfälle zu verhüten. Es handelt sich hierbei um Nachweis minimaler Mengen des Gases in Zimmerluft. Eine Gefahr der Verunreinigung desselben durch CO liegt um so näher, als das Leuchtgas an 8—12 % Kohlenoxydgas*) enthält und ferner solches leicht durch unvollständige Verbrennung entsteht.**)

Die Schädlichkeitsgrenze für CO ist erst neuerdings durch M. Gruber genau festgestellt worden (Archiv für Hygiene I. 142—168). Derselbe athmete an drei auf einander folgenden Tagen je drei Stunden lang Luft mit 0,021 bis 0,024 % Kohlenoxyd ein, ohne die geringste unangenehme Wirkung zu verspüren. Gruber setzt die Schädlichkeitsgrenze auf 0,05 %, sicher auf 0,02 %. Demnach muss eine genaue Kohlenoxydprobe gestatten, 0,02 % des Gases zu erkennen. Solches gelang mit den älteren analytischen Hilfsmitteln nicht.

Verfasser wies zuerst nach, dass Blut selbst in sehr verdünntem Zustande ein ganz enormes Absorptionsvermögen für Kohlenoxyd besitze, so dass es im Stande ist, selbst ganz

---

*) Holzgas an 20%.

**) Eine andere Kohlenoxydquelle ist das Tabakrauchen. Der Tabakrauch enthält mehrere Procente CO. Dennoch bemerkt man selbst bei dem stärksten Raucher und in den mit dichtestem Tabakrauch gefüllten Stuben von einer schädlichen Wirkung des CO nicht das Mindeste. Nichtraucher empfinden in solchem Rauch zwar Unbehagen, aber nichts, was auf CO-Wirkung deutet (Kopfweh, Schwindel). Sollte das Nicotin ein Gegengift sein?

minimale Quantitäten desselben aus einer Luft aufzunehmen und festzuhalten.

In solchem Blut kann man dann durch die Spectralreaction das Kohlenoxydhaemoglobin ganz sicher erkennen.

Verfasser ging zuerst in folgender Weise vor: Man entleert in dem Raum, dessen Luft man untersuchen will, eine mit Wasser gefüllte Flasche von 5 L. Inhalt und giesst 5 Cc. eines sehr stark mit Wasser verdünnten Blutes hinein, welches eben nur noch einen Stich ins Rothe, dabei aber die bekannten Oxyhaemoglobinstreifen im Spectroskop bei Reagensglasdicke (1,8—2 Ctm.) deutlich zeigt (s. Fig. 190 No. 1). Dreht man die Flasche, so dass das Blut

Fig. 190.

G F bE D CB

1 Reines Blut, stark verdünnt, objective Darstellung

2 Blut, stark verdünnt + CO

3 reducirtes Blut, stark verdünnt

an den Wänden herumläuft, 2 Minuten, so tritt bei CO-Gehalt die bekannte Wirkung desselben schon an der Farbenänderung des Blutes hervor. Dasselbe erscheint mehr rosa, die Absorptionsstreifen sind ein wenig blasser, verwaschener und ein wenig mehr nach links gerückt als bei reinem Blut (vgl. No. 1 und 2). Schon daran kann ein geübter Spectroskopist die Gegenwart des CO erkennen.

Weniger Geübte können sich aber sofort Gewissheit verschaffen durch Zusatz von 3—4 Tropfen der alkalischen weinsauren Eisenlösung p. 468, welche in CO-freiem Blut bekanntlich die beiden Streifen verschwinden macht und dafür einen breiten verwaschenen Schatten erzeugt (4), während die Streifen des mit CO geschwängerten Blutes durch Reductionsmittel ungeändert bleiben (s. p. 475).

Bei einem Gehalt von 0,4 Volumprocent CO in atmosphärischer Luft verräth sich für den Geübten der CO-Gehalt schon durch Schütteln von 60 Cc. der Luft mit sehr ver-

dünntem Blut sehr gut. Geübte Spectroskopisten können nach obiger Methode noch 0,25 % CO erkennen.

Macht man bei Ausführung der Versuche Parallelversuche mit reinem CO-freien Blut in angegebener Verdünnung, so ist man vor jeglicher Täuschung sicher. Im Tabaksrauch und im Leuchtgas liess sich nach dieser Methode CO mit leichtester Mühe nachweisen (Berichte der D. chem. Ges. X, 792).

Nun lässt sich die Empfindlichkeit dieser Methode erheblich steigern durch Entfernung des Sauerstoffs der Luft (der bei grosser Menge nach Liman im Stande ist, das CO aus dem Blut auszutreiben und wieder Oxyhaemoglobin zu bilden). Die Empfindlichkeit der Probe beträgt dann noch 0,1 %.

Hempel [Zeitschrift f. analytische Chemie 18. 399) hat die Empfindlichkeit dieser Methode weiter gesteigert, eines Theils durch Anwendung grösserer Luftvolumina (10 Liter), anderen Theils aber namentlich dadurch, dass er die zu untersuchende Luft von einem lebenden Thiere, einer Maus, einathmen liess, dessen Lungen einen Absorptionsapparat von unvergleichlicher Vollkommenheit darbieten. Das Thier wurde später getödtet und das Blut desselben nach entsprechender Verdünnung und Reduction mit Schwefelammonium spectroskopisch geprüft. Als Vergleichsobject diente das in derselben Weise verdünnte und reducirte Blut einer kurz vorher getödteten Maus, welche nicht mit kohlenoxydhaltiger Luft in Berührung gekommen war. Als Grenze der Nachweisbarkeit giebt Hempel mittelst einer Maus und bei Verwendung von mindestens 10 Liter Luft 0,03 % Kohlenoxyd an. Hempel versuchte auch mittelst Hindurchleiten von kohlenoxydhaltiger Luft durch, in einem Liebig'schen Kaliapparat enthaltene verdünnte Blutlösung das CO zu bestimmen und erhielt als Empfindlichkeitsgrenze 0,05 % Kohlenoxyd.

Dieselbe Methode verbesserte Wolff durch Construction des nebenstehenden kleinen Absorptionsapparates (Fig. 191), welcher sich zum Nachweis geringerer Mengen von Kohlenoxyd sehr gut bewährt hat.

Derselbe entspricht im Wesentlichen der, dem Mitscherlich'schen Kaliapparat von de Koninck gegebenen, Form, mit der Abänderung, dass sich bei a b c durch gut eingeschliffene Stöpsel verschlossene tubulirte Oeffnungen befinden, sowie

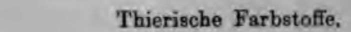
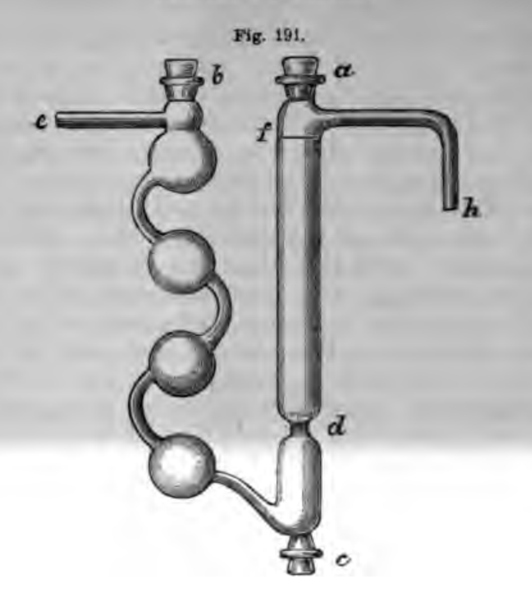


Fig. 191.



dass der cylinderförmige Theil des kleinen Apparates be
eingezogen ist. Die Beschickung und Füllung desselben
schieht nun in folgender Weise: In den eingezogenen T
bei d wird von oben ein kleiner Bausch Glaswolle eingefü
lose eingedrückt und alsdann der übrige Theil des Rol
bis f mit mässig feinem Glaspulver angefüllt. Das G
pulver hat die Feinheit von mittelfeinem Schiesspulver, v
von allem feineren Pulver und Staube abgesiebt, mit S
säure digerirt, auf das Sorgfältigste ausgewaschen und
trocknet. Wie sehr der Grad der Feinheit der Körnun
die Absorptionsfähigkeit durch Oberflächenvermehrung
fördert, haben die interessanten Untersuchungen von Dr. So
in Prag über die Einflüsse des Bodens auf die Zersetz
organischer Stoffe und Salpetersäurebildung gezeigt.
Glaspulver wird von oben mit Wasser befeuchtet, das ül
schüssige Wasser durch Verbindung mit der Wasserluftpu
bei e durch einen kräftigen Luftstrom abgesogen und di
bei c entfernt. Darauf werden 2 Cc. auf $^1/_{40}$ verdün
Blutes mit einer Pipette von oben auf das feuchte Glaspu

öpfelt und durch leichtes Blasen mit dem Munde bei h
ı Schluss von a eine gleichmässige Durchdringung und
ɔung der feuchten Glaspulverschicht bis zur Glaswolle
irkt. Der Apparat ist jetzt fertig hergerichtet zur Ab-
tion und verbindet man, je nachdem die 10 Liter Luft
urchgesogen oder durchgetrieben werden sollen, e oder h
der betreffenden Flasche oder mit Aspirator. Zur Probe-
ahme der zu untersuchenden Luft eignet sich sehr gut
etwas über 10 Liter fassende gewöhnliche Flasche, deren
ıung durch einen doppelt durchbohrten Gummikork ver-
ɔssen, in dessen beiden Bohrungen zwei oben rechtwinkelig
gene Glasröhren stecken, von denen die eine bis auf den
ɜn der Flasche reicht, die andere dicht unter der inneren
he des Korkes mündet. Ueber beide rechtwinklig ge-
nen Glasröhren werden genügend lange Gummischläuche
geschoben, die durch Bunsen'sche Schraubenquetschhähn-
verschlossen werden. Da die Flasche mehr wie 10 Liter
;, so trägt dieselbe unten eine Marke für den Rauminhalt
10 Liter von dieser an bis dicht unter dem Kork. Um
Flasche an Ort und Stelle mit der zu untersuchenden
zu füllen, wird dieselbe zunächst ganz mit Wasser an
llt, dieses dann wieder durch den Gummischlauch, welcher
der zum Boden der Flasche führenden Glasröhre verbunden
und als Heber wirkt, bis zur Marke abgelassen, worauf
ɜ Quetschhähne geschlossen werden. In umgekehrter Weise
die Luft durch den Absorptionsapparat geführt durch
ɔinden des vorher als Heber wirkenden Gummischlauches
einer, auf einem Stative höher stehenden, unten tubulirten.
che voll Wasser, indem der andere Gummischlauch mit
Absorptionsapparate verbunden wird. Die Regulirung
hieht sehr exact mit Hülfe der Schraubenquetschhähne;
Luftstrom muss sehr langsam den Absorptionsapparat
iren, durchschnittlich 1000 ccm in 20—25 Minuten. Um
Gang der, den Apparat passirenden, Luft beobachten und
liren zu können, werden, nachdem das Glaspulver mit
Blutlösung getränkt, bei b 2—3 ccm Wasser gegeben, die
Beendigung des Versuches bei c wieder abgelassen
len. Zum Halten des kleinen Apparates dient jeder Bü-
nhalter; sehr gut eignet sich dazu das Vogel'sche Universal-

stativ (p. 55). Will man direct in dem betreffenden Raum die Luft durch den Absorptionsapparat saugen, was wegen der längeren Zeitdauer und der inzwischen möglichen Aenderung der Zusammensetzung der Luft nicht zweckmässig, so wird derselbe mit dem umgebogenen Ende bei h mittelst eines Korkes auf einen sogenannten Chlorcalciumcylinder befestigt, welcher mit Wasser angefeuchtete Bimssteinstücke enthält. Die Luft tritt von unten in den Cylinder, wird mit Wasserdampf gesättigt und passirt dann erst den Absorptionsapparat. Sind auf die eine oder andere Weise 10 Liter Luft durchgeleitet, so wird zunächst der Stöpsel bei c geöffnet, um das Sperrwasser abzulassen, darauf unter c ein kleines Reagensglas gestellt, welches für den Raum von 3 ccm eine Marke trägt und alsdann bei a nach Entfernung des Stöpsels langsam mit einer Pipette reines Wasser getröpfelt. Dasselbe verdrängt ganz allmählich die Blutlösung aus der Glaspulverschicht; die Deplacirung wird in dieser Weise fortgesetzt, bis die Flüssigkeit in dem Reagensglase 3 ccm beträgt. Darauf lässt man noch einige ccm Wasser durch die Glaspulverschicht fliessen, schliesst alle Stöpsel, verbindet E mit der Pumpe, saugt das überschüssige Wasser ab und hat den Apparat wieder für einen weiteren Versuch in Ordnung. W. hat mit derselben Glaspulverschicht in dem für alle Versuche verwandten Apparate bis jetzt wohl 50—60 Bestimmungen gemacht, ohne genöthigt gewesen zu sein, dieselbe zu erneuern. Bei ursprünglicher Beschickung des Absorptionsapparates mit 2 ccm auf $^1/_{40}$ verdünnten Blutes, haben die in dem Reagensglase enthaltenen 3 ccm jetzt die Concentration $^1/_{60}$.

Zur Aufnahme für die spectroskopische Prüfung der Blutlösung eignen sich nun sehr gut kleine rechteckige Fläschchen mit geraden Seitenflächen von 0,5 und 1 cm; dieselben fassen ca. 1,5 ccm Flüssigkeit und sind mit gut eingeschliffenen Stöpseln verschlossen. In ein solches Fläschchen füllt man die Blutlösung, in ein anderes zum Vergleich die ursprünglich ebenfalls auf $^1/_{60}$ verdünnte Blutlösung, fügt zu dem Inhalte jedes Fläschchens einen Tropfen Schwefelammonium, schüttelt um und betrachtet nach Verlauf einer halben Stunde mit Hülfe eines empfindlichen Taschenspectroskops am besten bei Lampenlicht.

In angegebener Weise verfahren, gestattet die Methode [u]nter den denkbar günstigen und gleichen Bedingungen, was [Co]ncentration, Dicke der beobachteten Schicht, Reductions[m]ittel und dessen Zeitdauer anbelangt, einen Vergleich zwischen [be]iden Blutproben. Als unterste Grenze des möglichen, un[z]weifelhaften Nachweises von Kohlenoxyd in der atmosphärischen [L]uft ist W. auf Grund zahlreich angestellter Versuche zu [de]mselben Resultat wie Hempel, von 0,03 % V gekommen. [B]ei dieser Concentration sind beide Banden noch deutlich er[ke]nnbar. Ein geringerer Gehalt der Luft von Kohlenoxyd, [et]wa 0,02 %, verräth sich nur noch durch eine stärkere [A]bsorption des nunmehr als ein breites Band erscheinenden [A]bsorptionsstreifens bei D, während das Absorptionsmaximum [de]s reducirten Blutfarbstoffes mehr nach E liegt. Dasselbe [R]esultat erhielt Jäderholm bei seiner ausgezeichneten Arbeit [üb]er gerichtlich-medicinische Diagnose der Kohlenoxydver[gi]ftung. Eine grosse Annehmlichkeit ist es, eine lange halt[ba]re, klare Blutlösung für derartige Untersuchungen zu be[si]tzen. Man erreicht dies in vorzüglicher Weise nach den [E]rfahrungen und Vorschlägen von Jäderholm durch Ver[mi]schung gleicher Volumina defibrinirtem Blute und kalt ge[sä]ttigter Boraxlösung. Der Zusatz von Borax zum Blute [ve]rändert dessen spectroskopische Eigenschaften in keiner [W]eise, Reduction und Sauerstoff- oder Kohlenoxydbindung [ge]hen in derselben Art unverändert, wie in frischer Blut[od]er Haemoglobinlösung, vor sich; nur wird die Fäulniss [du]rch den Borax vollständig aufgehoben. Die Auflösung des [H]aemoglobins in der Flüssigkeit findet erst allmählich statt [un]d färbt dieselbe von unten nach oben tief dunkelroth. Eine [so]lche Lösung von Blutfarbstoff mit Borax ist noch nach [Mo]naten klar und Filtration bei Anwendung zur Spectral[un]tersuchung überflüssig. W. hat sich ausschliesslich zu [sei]nen Untersuchungen obiger Borax-Blutlösung bedient und [du]rch Vermischen von 1 ccm dieser Lösung mit 19 ccm [W]asser die betreffende Concentration $^1/_{40}$ hergestellt. Selbst [in] dieser Verdünnung ist die Lösung mehrere Tage haltbar.

Erstaunlich ist die Haltbarkeit der Kohlenoxydreaction [in] dieser Verdünnung in den kleinen gut schliessenden Ab[so]rptionsfläschchen; W. hatte über 3 Monate solche mit 0,03 V %

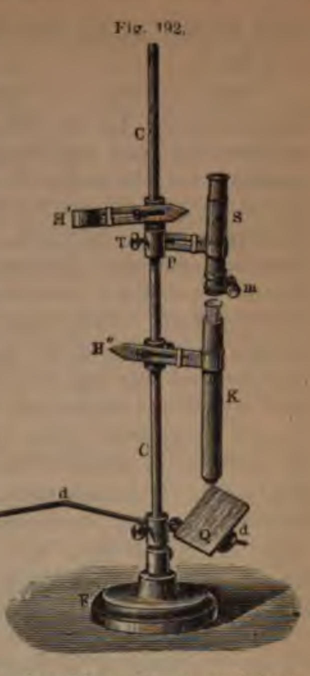
und 0,05 V % nebst der Vergleichsflüssigkeit stehen, ohne dass die Reaction an Deutlichkeit eingebüsst hätte.

Eines Versuches erwähnt W., der in sofern von Interesse ist, als derselbe bei Untersuchungen der Luft von mit Kohlendunst erfüllten Räumen zur Vorsicht mahnt. Nachdem die Empfindlichkeit der Methode hinreichend durch zahlreiche Versuche constatirt, sollte dieselbe auch praktisch erprobt werden. Es wurde zu dem Ende in den geschlossenen Arbeitsraum seines Laboratoriums ein kleiner Windofen mit brennenden Holzkohlen gestellt und die Glasthüren wie der Abzug nach dem Kamin geschlossen. In den Raum mündete ein Glasrohr mit trichterförmiger Erweiterung, welches unter Zwischenschaltung eines mit Wasser gefüllten Mitscherlich'schen Kugelapparates als Waschgefäss mit der 10 Literflasche verbunden war, welche die Luft aspirirte. Gleichzeitig wurde in demselben Raume nach der älteren Vogel'schen Vorschrift eine 100 ccm fassende Flasche mit Wasser entleert, 3 ccm sehr verdünntes Blut hinzugefügt und damit 3—4 Minuten die Wandungen der Flasche bespült. Es wurde mit beiden Bestimmungen begonnen, nachdem die Kohlen etwa $^1/_2$ Stunde in dem kleinen Raume gebrannt hatten. Die Luft in demselben war nach dieser Zeit erstickend, von eigenthümlich säuerlichem Geruche, mithin das, was man für gewöhnlich mit dem Namen Kohlendunst bezeichnet, in prägnantester Weise vorhanden. Trotzdem zeigte die Vogel'sche Probe keine Spur von Kohlenoxydgas an, aber auch Wolff's sonst so empfindliche Methode liess völlig in Stich, indem schon nach kurzer Zeit aller Blutfarbstoff in der Glaspulverschicht zerstört und dieselbe in Folge dessen entfärbt wurde. Es waren offenbar, wie schon der schwach bläuliche Schein in der Flasche zeigte, trotz der eingeschalteten Waschflasche jene bei der unvollständigen Verbrennung von Kohle sich bildenden sauren Zersetzungs- und trockenen Destillationsproducte (Carbolsäure?) mit übergegangen, wie dieselben Hünefeld in seinem Werke über die Blutproben vor Gericht und das Kohlenoxydblut (Leipzig 1875 p. 40 u. f.) eingehend geschildert und zu isoliren versucht hat.

Nachdem die Flasche mit dem darin enthaltenen Wasser wiederholt geschüttelt und bis zum anderen Tage stehen gelassen war, waren diese Stoffe absorbirt und genügten darauf schon 5 Liter der noch in der Flasche enthaltenen Luft, um die Anwesenheit von Kohlenoxyd unzweifelhaft zu constatiren. Die Zwischenschaltung eines mit grobem feuchtem Glaspulver angefüllten Cylinder, sowie eines solchen mit frischgelöschtem Kalk, wie dies schon Wolffhügel in seiner Arbeit empfohlen und angewandt hat, würde jedenfalls rathsam sein.

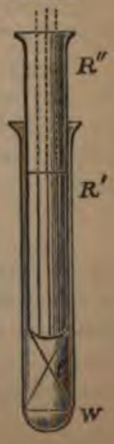
Da die Empfindlichkeit der Reaction von der Schichtendicke abhängt, die man zur Beobachtung anwendet, so ist es zweifellos, dass die Empfindlichkeit dieser Probe noch einer Steigerung auf das D r e i f a c h e fähig ist.

Fig. 192.



olff beobachtete durch eine
ns 1 cm dicke Schicht (s.o.).
es nicht schwer, in engen
sröhren bei Anwendung von
Blut eine dreimal so hohe
zu erhalten, wenn man
g. 192 dargestellte Arran-
anwendet.
ann würde die Em-
lichkeitsgrenze der
de auf 0,01 rücken,
über die geforderte
igkeit hinaus.*)
ennoch hat man geglaubt,
empfindlicheren Reactionen
zu müssen, wie Palladium-
, welches durch CO nach
schwarz gefällt wird.
a aber dieser Nachweis in
Verdünnung des CO mit
ich nicht gelingt, so be-
an dennoch des Verfassers
e insofern, als man das in
t enthaltene CO durch Blut absorbiren lässt, und dann

Fig. 193.



Bei der Beobachtung in der Richtung der
r Reagensröhre stört die halbrunde Gestalt
hrbodens. Diese bildet mit der Flüssigkeit
tische Linse, welche die Strahlen, die parallel
ie Flüssigkeit gehen sollten, convergent macht,
sie erst zum kleinsten Theil, nach mehrfacher
ion an den Glasflächen in das Spectroskop
Um dieses zu vermeiden, giesst Verfasser die
in ein Rohr R'' und steckt dieses in ein etwas
s R', so dass es sich etwas geklemmt darin
d abschieben lässt. In R giesst man ein
Wasser W, welches eine Linse bildet. Man
dann die Vorrichtung in den Halter Fig. 192
llt den Spiegel Q richtig ein, hält das blosse
über R'' und schiebt R'' in R' auf und ab,
Flüssigkeit am hellsten erscheint. Erst dann
an das Spectroskop S ein.

durch Kochen wieder ausscheidet, um es in Palladiumchl
zu leiten.*)

Fodor schüttelt 10—20 Liter der Luft mit mässig
dünntem Blute 15—20 Minuten lang und erhitzt das
in einem Kölbchen zum Sieden, während Luft durch das
gesaugt wird, die vorher Palladiumchlorür und hinterher
zuckerlösung, verdünnte Schwefelsäure und abermals Pallad
chlorürlösung durchstreicht. Ein in der letzten Lösung
tretender schwarzer Niederschlag von reducirtem Pallad
beweist zuverlässig die Anwesenheit von Kohlenoxyd in
geprüften Luft. Fodor sagt, dass es mit diesem Verfa
gelingt, noch 1 Theil CO in 20 000 Theilen Luft aufzufi
Nur hat man bei der Ausführung sorgfältig darauf zu ac
dass das Blut sogleich nach der Absorption
Gases rasch zum Sieden erhitzt werde und das Durchsa
von Luft 3—4 Stunden lang fortgesetzt werde. Vers
man diese Vorsichtsmaassregeln, dann können auch grö
Kohlenoxydmengen der Beobachtung entgehen. Kohlenwa
stoffe in der Menge, wie sie in Wohnräumen vorkor
können, können eine Täuschung nicht verursachen. Blut
mit Luft geschüttelt wurde, die in 20 Liter 260 ccm ko
oxydfreies Leuchtgas enthielt, bewirkte keine Palladiumredu
bei der Behandlung in Fodor's Apparat.

Gruber empfiehlt beide Methoden; die ursprüngliche
Verfassers, um ein Maximum (0,25 %. Gr. giebt irrthüml
Weise 0,5 % an) zu entdecken.

Verfasser glaubt, dass die Palladiumprobe ihre Bede
hat: sie zeigt CO an in einer Verdünnung, die gesundhe
gar nicht mehr in Betracht kommt, während die Spe
analyse nach der von Wolff verbesserten Methode des
fassers gerade die Schädlichkeitsgrenze ver
die für die Gesundheitsfrage einen Werth hat.

Dann ist zu bemerken, dass Palladiumchlorür auch
andern reducirenden Körpern leicht zersetzt wird und di
bei Anwendung nicht ganz frischen Bluts sich leicht Täusch
einstellen, die bei der spectroskopischen Methode wegf

*) Berichte d. D. chem. G. X, 792 und XI, 375.

§ **333. Eigelb (Luteïn).** Der gelbe Stoff des Eigelbs findet ch auch im gelben Fett der Milch, im Blutserum, in den gelben örperchen der Säugethiere, im Saamen der Schalen, Fleisch von ieren, in Wurzeln, Blättern, Staubfäden und Blüthenblättern er Pflanzen und in der gelben Substanz, die an der Berührungs-lle der Innen- und Aussenglieder, der Stäbchen und Zapfen, r Netzhaut bei Reptilien und Vögeln liegen. Die gelbe Substanz s den Augen der Frösche ist in den gewöhnlichen Lösungs-tteln mit gelber, in Schwefelkohlenstoff mit rother Farbe lich, stets an Fett gebunden, der Zusammensetzung nach noch cht bekannt. Absorption zeigten die Lösungen bei F und in r Mitte zwischen F und G, ausserdem starke Lichtempfindlich-it für Strahlen brechbarer als D.

Am lichtempfindlichsten ist die CS_2-Lösung. Schüttelt man coholische Luteïnlösung mit CS_2, so geht die Farbe in letztere über.

Nach Preyer zeigt ein chloroformischer Auszug des Eigelbs Magnesiumlicht drei breite Absorptionsbanden, die stärkste α f F, die schwächste auf G und eine mittlere β in der Mitte ischen F und G.

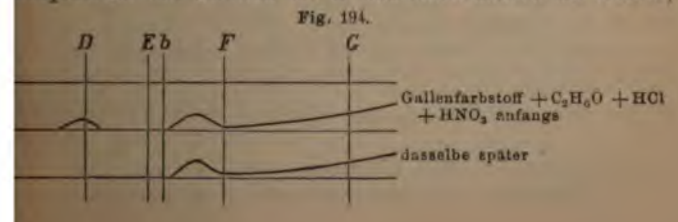
In dem ätherischen Auszuge erscheint nur α und β (Preyer, Blutkrystalle).

Nach R. Maly findet sich Luteïn reichlichst in den prächtig then Eiern der Seespinnen, die man sich kiloweise verschaffen nn. Die Untersuchungen ergaben, dass in diesen Eiern dasselbe gment vorhanden ist, welches sich im Dotter der Hühner-Eier d in den retinalen Oelkugeln der Wirbelthiere findet. Dies genannte Luteïn ist aber kein einheitlicher Körper, sondern ein menge von zwei Pigmenten, einem gelben und einem dunkel-then. Das erste wird Vitelloluteïn, das zweite Vitellorubin ge-nnt. Der Verfasser giebt die Beschreibung, wie die beiden gmente genauer von einander getrennt und einigermaassen rein rgestellt werden können, und theilt noch einige Eigenschaften ser Körper mit, aus denen hervorgeht, dass diese Pigmente ckstofffrei sind. (Sitzber. Acad. Wissensch., Wien 1881, 173.)

Concentr. SO_3 verwandelt die gold-gelbe Farbe des Luteïn ein prachtvolles Dunkelviolett, welches bald in tiefes Blau über-ht (Du Bois Reym. Archiv f. Physiologie 1877 p. 283).

§ **334. Gallenfarbstoff** zeigt nach Valentin ein Absorp-nsspectrum mit Streifen bei D und einen andern bei D 50 E,

Fig. 194.



doch wechseln diese Streifen ihre Lage. (Valentin, der Gebrauch des Spectroskops S. 88.)

Gallenfarbstoff in Alkohol gelöst und mit HCl versetzt, erscheint grün und löscht einseitig Roth und Orange und anderseits etwas Indigo aus. Versetzt man ihn mit rauchender NO_3H, so wird er bläulich, dann röthlich (Gmelin) und löscht anfangs aus wie Fig. 194 Curve 1, später wie Curve 2 mit einem sehr bestimmten Absorptionsstreif bei F.

Brom verhält sich der NO_3H nach Maly ähnlich.

M. Jaffé*) hat die spectroskopischen Erscheinungen beim Farbenwechsel der Gmelin'schen Reaction wie folgt beschrieben. In die zuvor streifenlose Lösung treten beim Uebergang in Violett zwei verwaschene Streifen (α und β) zu beiden Seiten von D auf, zu denen sich allmählich bei fortschreitender Farbenänderung ein dritter γ bei F gesellt, welcher noch einige Zeit bestehen bleibt, während α und β verschwinden. Dieselben Erscheinungen treten bei Maly's Reaction ein (s. o. v. S.).

§ **335. Die Vogeleierschaalen** zeigen nach C. Liebermann**) sehr verschiedene Färbungen. Ausser weissen Eiern giebt es sehr verschieden einfarbige oder mit wenig Punkten und Strichen versehene: blaue (z. B. Singdrossel Turdus musicus, Sylvia phoenicurus, Fischreiher Ardea cinerea), grüne (Dohle, Krähe, Kasuar), rothbraune (Thurmfalke Falco tinnunculus), olivenfarbene: (Nachtigall, Sprosser), graue (Rebhuhn, Fasan), gelbe (Wachtel), vielfach aber zweifarbige auf hellerem Grunde, namentlich nach dem stumpfen Ende hin dunkler gefleckte. Viele der letzteren (Möven-, Seeschwalben-, Schnepfen-Arten, Kibitz Tringa Vanellus, Austernfischer Haematopos ostralegus u. A.) sind grünbraun oder lederfarben mit braunen Flecken.

Der Farbstoff liegt bei allen an der obersten Schicht, oft in mehreren Lagen übereinander, so dass man die eine nach der andern entfernen kann. Betupft man die Eischaalen mit wässriger Salzsäure, so scheidet sich auf den Blasen der entweichenden Kohlensäure der Farbstoff in Flocken aus. Diese sind nicht allein bei blauen und grünen, sondern auch bei den ganz andersfarbigen, namentlich den bräunlich gefärbten Eiern, meist mehr oder weniger grün gefärbt. Spült man, nachdem die Salzsäure genügend gewirkt, die Eier mit wenig Alkohol ab, so erhält man oft sehr schön und verhältnissmässig stark gefärbte Lösungen. Seltener rein himmelblaue (Turdus musicus, Sturnus vulgaris, Sylvia phoenicurus, Ardea argentea) oder grüne (Corvus corone) ohne Fluorescenz, sehr häufig blaugrüne mit kräftiger blutrother Fluorescenz (Larus canus und ridibundus, Sterna hirundo, Scolopax, Haematopus,

*) Journ. für prakt. Chem. Bd. 104, 401.

**) Berichte d. D. chem. Gesellsch. 1878, p. 606.

Tringa) in den wenigsten Fällen sehr schwach röthlich gefärbte, fluorescirende, meist mit einem schwachen Stich in's Grünliche (**Falco** tinnunculus, Sylvia hypolaris, **Tetrao** islandicus und coturnix, **Fulica autra u. A.**)

Die meisten zeigen nach C. Liebermann ein sehr auffallendes Spectrum. Zwei sehr scharfe, noch in grosser Verdünnung wahrnehmbare Streifen liegen zu beiden Seiten der D-Linie. Ihre unveränderte Lage bei den Lösungen der verschiedensten Eier hat L. theils durch directen Vergleich in einem mit Vergleichsprisma versehenen Browning'schen Spectroskop, theils mit einem grösseren Spectralapparat mit Scala festgestellt. An letzterem, für welchen B bei 23, C bei 30, Ca α bei 37, D bei 45, Ca β bei 56, E bei 65, b bei 70 und F bei 83 lag, wurde ihre Lage abgelesen zu

$$\alpha = 40 - 43$$
$$\beta = 50 - 56$$

Diese Lage der Streifen wurde gefunden bei: Tringa Vanellus, Ardea argent. (schwach), Limosa melanura, Haematopus, Falco tinn., Rallus aquat., Corvus corone (schwach), Turdus pilaris und viscivorus, Scolopax gallinago und rustica, Numenius aquat., Larus fuscus, Sterna nigra und hirundo, Totanus calidus, Charadrius minor, Tetrao perdrix und coturnix, Fringilla coelebs, Passer, Cochinchinahuhn (schwach) u. A.

Die grössten beobachteten Abweichungen in der Lage der Streifen fanden sich bei Anthus arboreus (α = 39 — 42, β = 49 — 57) und Philomela (α = 38 — 41, β = 50 — 56).

Bei grösserer Verdünnung verschwindet Streifen α zuerst.

Bisweilen wurde ein ganz abweichendes, aber an Schärfe mit dem vorigen wetteiferndes Spectrum mit 4 scharfen und einem verwaschenen Streifen beobachtet, deren Lage an der vorerwähnten Scala gefunden wurde bei: 26 — 28, 34 — 36, 45 — 51, 56 — 62, 68 — 79. Es stellte sich heraus, dass dieses und das vorige Spectrum demselben Farbstoff angehören, das erstere tritt in stark saurer Lösung, das letztere bei schwach saurer oder ammoniakalischer Lösung auf, und beide können beliebig in einander übergeführt werden. — Versetzt man die alkoholischen Lösungen mit Chloroform und dann mit Wasser, so fällt das Chloroform gefärbt aus und zeigt dann dieselben Spectralerscheinungen wie die alkoholischen Lösungen.

Dass aber das reine Blau oder Grün nicht die streifenerzeugende Substanz ist, folgt daraus, dass einerseits einzelne rein blaue oder grüne Lösungen keine oder bei sehr starker Färbung nur schwache Anzeichen oder Streifen zeigen, während andererseits die schwach röthlichen Lösungen (Beispiele s. o.) und die stark rothfluorescirenden, grünen Lösungen (s. o.) das Streifenspectrum in ausgezeichneter Weise zeigen.

Der grüne und der blaue Farbstoff der Vogeleischaalen erwiesen sich nach einigen Vorversuchen als Gallenfarbstoff.

Die allgemeine Zugehörigkeit des grünen (resp. blauen) Farbstoffs zu den Gallenfarbstoffen lässt sich leicht durch die Gmelin'sche

und durch die **Maly'sche** Reaction nachweisen (s. o.). Beide beruhen auf dem charakteristischen Farbenübergang der Gallenfarbstoff enthaltenden Lösungen in successive Grün, Blau, Violett, Roth und Gelb bei Zusatz geringer Mengen rauchender Salpetersäure.*)

§ 336. **Ueber die Farbstoffe der Federn** hat Krukenberg sehr interessante Beobachtungen gemacht.**) Er hat hierbei Absorptionsspectra erkannt, die zumeist aus zwei Streifen bestehen, die jenseits b im Blaugrün und Blau bis Indigo des Spectrums auftreten. Es genügt in manchen Fällen schon, eine feste Feder in durchfallendem hellen Licht zu beobachten, um diese Spectra zu sehen.***) Noch besser wirken Lösungen der betreffenden färbenden Stoffe in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ausnahmslos zeigen sich hierbei die beiden Streifen, welche die betreffenden Stoffe (Zoofulvin, Zooerythrin, Coriosulfurin etc.) charakterisiren in Alkohol am weitesten nach Violett hin, in CS_2 am weitesten nach Grün hin verschoben. In CCl_3H nehmen sie eine Mittelstellung ein. Das Gleiche gilt für die Farbstoffe des folgenden Paragraphen.

§ 337. **Ueber Farbstoffe von Hautgebilden von Vögeln, Reptilien, Fischen** hat Kr. ebenfalls Beobachtungen gemacht. Er nimmt auf Grund derselben eine ganze Reihe von Farbstoffen an und vergleicht diese unter einander.

Es genügt, einige Hummerschaalen oder Krebsschaalen, zerkleinerte Gänseschnäbel- oder Füsse mit betreffenden Lösungsmitteln zu behandeln, um eine Lösung für spectroskopische Versuche zu erhalten.

In Bezug auf Details müssen wir auf das Original verweisen.

§ 338. **Harnfarbstoffe.** Urin zeigt nach Jaffé zuweilen in dicken Schichten einen Streif zwischen b und F. Näheres darüber s. chem. Berichte 1881 p. 1212.

---

*) Sitzungsbericht d. Wiener Akad. Bd. 57, 95.

**) Siehe Vergleich. physiolog. Studien von Dr. Kr., C. Winter's Buchh., Heidelberg. II. R. 1. S. Abth. 150; II. 2. Abth. p. 1; ferner V. Abth. p. 1.

***) Der Optiker Steg in Homburg verkauft solche Federnproben zwischen Glasplatten gespannt.

Nachtrag.

Bunsens Scala. G. Krüss erklärt unsere Behauptung, dass ınsen die Natronlinie auf 50 gestellt habe (p. 32), für falsch.*) ir machen dagegen auf Bunsens Abhandlung (Poggend. Ann. 119 S. 10) und auf die von Bunsen herausgegebenen, bei Lenoir ›chienenen Spectraltafeln, in welchen Natronlinie auf 50 steht, fmerksam.

Seltne Erden. Krüss und Nilson wenden gegen Bailey's ısstellungen S. 217 ein, dass dessen Beobachtung über das raschere ›nehmen der Intensität der Absorptions-Streifen im Violett und au darauf beruhe, dass B. einen Apparat mit sehr grosser Dispersion im Blau angewendet habe. (Wir machten ähnliche Beobhtungen, wie Bailey bei organischen Farbstoffen, auch bei An›ndung eines Prismenkörpers mit mässiger Dispersion im Blau.) rner betonen sie, dass sie ihre Beobachtungen stets bei möglichst ›ichbleibender Helligkeit gemacht haben, so dass ein Einwand B.'s, ss mit wachsender Intensität der Beleuchtung schmale Streifen ırker afficirt werden als breitere, dadurch beseitigt zu sein scheint. ohl dürfte aber die „Intensität der Beleuchtung" trotz An›ndung gleichbleibenden Petroleumlichts bei N.'s und K.'s Ver›hen schwanken insofern, als bei ungleichem Gehalt an ab›birender Substanz, wie er zweifellos vielfach vorlag, auch die ›nge des durchgelassenen Lichts selbst bei gleichbleibender Beıchtung sehr ungleich sein dürfte.

Als jüngste Publikation auf diesem Gebiete verzeichnen wir: iesewetter und Krüss, Beiträge zur Kenntniss der Absorp›nsspectra erzeugenden seltenen Erden (Berichte d. D. chem. ›sellsch. XXI, p. 2310.

Goldoxydul löst sich frisch gefällt mit blauer Farbe im lten Wasser und zeigt einen Streifen auf λ 587 (G. Krüss), siehe ch p. 244.

Manganprobe für HCl-haltige Lösungen. Die Hoppeyler'sche Manganprobe mit PbO_2 (S. 260) eignet sich auch für ›sungen, welche wenig HCl enthalten, weil dasselbe durch das h bildende PbO gebunden wird. Ist aber reichlich HCl im

---

*) Berichte d. D. chem. Gesellsch. 19, S. 2743.

Ueberschuss, wie zumeist bei analytischen Lösungen, so kann man nach Verfasser, ohne nach der Angabe p. 261 zu fällen und zu waschen, sich leicht folgendermaassen helfen: Man setzt einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit zu 2 bis 3 ccm Salpetersäure D 1,2 und versetzt diese mit einigen Tropfen Silbernitratlösung. Es schlägt sich dann die HCl als AgCl nieder. Man schüttelt tüchtig. Die Flüssigkeit klärt sich dann rasch und man kann dann durch Zusatz eines neuen Tropfens $AgNO_3$-Lösung erkennen, ob alle HCl ausgefällt ist.

Ist die Ausfällung der HCl erfolgt, dann kocht man die Probe mit dem AgCl-Niederschlage auf und setzt PbO_2 zu. Die Manganreaction zeigt sich dann, falls solches gegenwärtig ist, nach dem Absetzen der Flüssigkeit in ausgezeichneter Weise.

Nachtrag zur Hauptcobaltreaction § 167. Das Ausschütteln des Cobaltrhodanids mit Amylalkohol gelingt nur dann, wenn ein grosser Ueberschuss von Rhodanammon angewendet wird.

Ueber Cobalthydrate (§ 166). Potilitzin (chem. Bericht 84, p. 279) hat nachgewiesen, dass aus Alkohol das einfach gewässerte Cobalthydrat: $CoCl_2 + H_2O$ krystallisirt, wenn man den Alkohol durch Erwärmen auf 90—100° verjagt.

Durch Trocknen von $CoCl_2 + 6\,H_2O$ im Exsiccator oder bei 50° R. entsteht $CoCl_2 + 2\,H_2O$.

Durch Erhitzen auf 110—120° entsteht wasserfreies blaues $CoCl_2$ unter Bildung von Oxyduloxyd.

Aehnlich Alkohol wird HCl-Zusatz zu wässrigen $CoCl_2$-$+ 6\,H_2O$-Lösungen.

Ueber das Kohlenstoffspectrum (s. § 181). Die in p. 288 erörterte Thatsache, dass in dem Spectrum des Bogenlichts und Kohlenoxyds bei starken Funken vorzugsweise die violetten und ultravioletten Banden entwickelt sind, in dem Spectrum der Bunsenflamme nur die gelben, grünen und hellblauen, kann nicht durch die hohe Temperatur der erstgedachten Lichtquellen erklärt werden; denn die Cyanflamme, welche eine sehr niedrige Temperatur hat, zeigt dennoch jene ultravioletten Banden in ganz ausgezeichneter Weise. Verfasser rechnet die stark brechbaren Banden der Cyanflamme, welche sich in der Bunsenflamme nicht finden, einer besondern Modification des Kohlenstoffes zu, die Banden der Bunsenflamme einer andern Modification. Ganz auffällig ist die Coincidenz der breiten Bande 430 (Lecoq), welche die Bunsen- und Cyanflamme gemeinsam enthalten, mit der gleich breiten Sonnenlinie G. Verf. hegt daraufhin die Ueberzeugung, dass der dunkle Hintergrund dieser dicken Bande dem Kohlenstoff angehört. Diese Coincidenz und die von Lockyer und Liveing & Dewar beobachteten würde die Anwesenheit des Kohlenstoffs in der Sonne positiv beweisen (s. auch Sitzber. d. Berliner Acad. 10. April 1888).

Blitzspectra (§ 198). Nach N. von Konkoly zeigten 99 von 186 Blitzen das Stickstoffspectrum, 26 Stickstoffbanden mit drei Wasserstofflinien, 23 nur die drei Wasserstofflinien und 36 ein continuirliches Spectrum (Beiblätter 1883 S. 862).

Das Wasserspectrum. Liveing & Dewar haben im Ultraviolett durch Photographie im Wasserspectrum Linien gefunden, welche mit den von Grünwaldt vorausberechneten (s. § 211) übereinstimmen (Beiblätter 1888).

Hofmann-Violett (§ 224). Die Hofmann-Violette der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, verhalten sich verschieden. So absorbirt H. V. 3 R gleich Curve 2 Fig. 159 p. 360; dagegen H. V. 3 B gleich Curve 4.

Congoroth. Der als Indicator bekannte Farbstoff giebt einen verwaschenen Schatten zwischen F und E, nach E hin allmählicher abfallend. Färbt man die Lösung durch Säuren blau, so erhält man eine einseitig Roth bis E absorbirende Lösung, worin nur die Region d D etwas lichter ist.

Auch bei Lampenlicht zeigt sich nur ein Schatten im Grün.

Naphtolblau (Schuchardt) giebt in Alkohol breite Banden von d zunehmender nach D, dann allmählich abfallend nach E hin. Das helle Spectrum-Gelb scheint eine Theilung des Absorptionsstreifens hervorzubringen.

Indulin löst sich nicht in Alkohol, wohl aber in Wasser, und giebt breiten Streif mit Maximum auf D, nach beiden Seiten allmählich abfallend.

Martinsgelb und Binitrokresolkalium zeigten dem Verfasser keine zur Erkennung geeignete Spectralreaction.

Rothholz- und Blauholzfarbstoff (§ 256). Der Blauholzfarbstoff (Haematoxylin) verändert sich bekanntlich bei Gegenwart von Ammoniak und Luft rasch, so dass er schnell verschwindet. Der Fernambukholzfarbstoff hält sich unter gleichen Umständen viel länger, so dass man ihn in Gemengen beider Farbstoffe für sich beobachten kann, wenn man das mit NH_3 versetzte Gemenge kurze Zeit stehen lässt. Unter Umständen erschwert aber die einseitige Absorption der blauen Seite durch das Haematoxylinin, die bis in's Grün gehen kann, die Beobachtung des Brasilinsstreifs. Dann ist es gerathen, die alkalische Flüssigkeit anzusäuren, mit Amylalkohol auszuschütteln und in diesem nach Zusatz von Alkohol und alkoholischem Ammon den Brasilinstreif nachzuweisen.

Chlorophyll. Dr. Wollheim hat in jüngster Zeit mit Hülfe der Photographie nachgewiesen, dass der III. Streif der Chlorophyllderivate wirklich vorhanden und keine optische Täuschung ist (p. 413 Anm.). Er färbte photographische Platten mit Phyllocyanin und erhielt beim Photographiren des Sonnenspectrums drei Wirkungsmaxima, welche den Absorptionsstreifen I, II, III völlig entsprachen. Nach W. ist das Alkalichlorophyll Tschirch's mit Reinchlorophyll gemengt; daher rührt die Zweitheilung des Streifens I Fig. 178 Curve 5. Weitere Details über Wollheim's Untersuchungen geben wir aus Mangel an Raum im Anhang zum zweiten Bande dieses Werks.

Vegetabilische Weinfärbemittel (§ 275). In jüngster Zeit sollen in Bordeaux zur Färbung des Weines die Magnisbeeren zur Verwendung kommen und sollen dieselben in ganzen Schiffsladungen aus Südamerika eingeführt werden. Verfasser verdankt dem Hause Gehe & Co. in Dresden eine Probe dieser Beeren. Dieselben haben einen angenehmen Geruch und Geschmack, nicht unähnlich dem süsser Kirschen. Aeusserlich ähneln sie den Beeren des wilden Weines und zeigen im Innern einen farblosen nussartigen Kern, den die gefärbte Beerenschale umgiebt.

Beim Verreiben mit Wasser geben sie leicht den Farbstoff unter saurer Reaction ab, ebenso beim Schütteln mit Weisswein. Die Farbe erscheint mehr rothgelb als roth, sehr ähnlich älterem Rothwein, wird aber durch Zusatz von Alaun mehr rosa. Beim Neutralisiren mit verdünntem Ammon wird die Farbe grün; sie giebt aber damit keinen Absorptionsstreif, wie echte Weinfarbe, Malven-, Heidelbeeren- und Ligustrumbeerenfarbstoff, sondern nur eine einseitige Trübung des Roth und Blau.

Mit Alaun versetzt und mit NH_3 vorsichtig neutralisirt verhält sich die Lösung sehr ähnlich Heidelbeerfarbe (p. 434) d. h. sie giebt einen verwaschenen Absorptionsstreif mit Maximum auf D; an denselben schliesst sich jedoch eine continuirliche Absorption, die nach Blau hin stark wächst, so dass der Streif nicht so gut zu bemerken ist, als der Heidelbeeralaunstreif, zumal er sich nach der Mischung nur schwach zeigt und erst allmählich stärker wird.

Bemerkungen zu den Tafeln.

Zu Spectrumtafel I.

Vorliegende Tafel ist den Publikationen des astrophysi-
hen Observatoriums zu Potsdam entlehnt und durch Licht-
möglichst naturtreu vervielfältigt; sie enthält die Wellen-
ıangaben, so dass man danach die Lagen von Absorptions-
n, wenn man deren Stellung zu den Sonnenlinien be-
t, leicht bis zur dritten Dezimale genau in Wellenlängen zu
hnen vermag. Vorliegende Tafel ist um so werthvoller für
Zweck, als sie ungefähr ebenso viele Linien erkennen lässt
ıs Taschenspectroskop, welches zumeist bei Absorptions-
:htungen dient. Nur die Partie von B bis C fehlt in
ıfel.

Vergleicht man die im Taschenspectroskop sichtbaren
des blauen Himmels oder weissen Wolkenlichts mit den
des Sonnenspectrums in der Tafel, so ergeben sich
kleine Abweichungen, die wir nachstehend zur Orientierung
ı:

86,75)	in der Tafel nicht gezeichnet, liegt etwa ebenso weit von C ab als α (Luftlinie) der Tafel; sie bildet als dicke schwarze Linie die Grenze des sichtbaren Spectrums.
56,2	erscheint als enge, scharfe, kräftige Linie;
51,5	„ „ einfache, schwache Linie.
49,5	„ „ „ „ „
27,75	„ „ unscharfe Linie, deutlicher als vorige;
17 } 16,5 }	„ „ Anfang einer dünnen bis 610 reichenden Bande;
94,8 } 94,1 }	„ „ einfache Linie schwächer als 649,5 (s. o.).

Zwischen 594,5 und der D-Linie erscheint noch eine Luft-
Linie λ 592, welche in der Tafel fehlt.

D	589,2 (Mitte)	erscheint als		scharfe schwarze Linie.
δ	578	„	„	„ breiter Streif (Regenband);
	570 / 566	erscheint als		schwache Linie;
	560	erscheint als		feine Bande;
	553 / 547,5	„	„	schwache Linie nur bei engem Spalt gesonde[rt], sonst als schwache Bande
	540,5	„	„	deutliche Linie, gut sichtbar;
	537,0	„	„	weniger deutliche Linie;
	532,8	„	„	deutliche Linie;
	530	„	„	weniger deutliche Linie;
E	527	„	„	starke Linie;
	522,5	„	„	deutliche Linie;
b	518,4 / 517,0	„	„	sehr starke Doppellinie;
	514	„	„	schwache Linie, nur bei engem Sp[alt] sichtbar;
	510	„	„	schwache Doppellinie in der Entfernu[ng] von b = E b;
	508 / 504	„	„	Bande mit Liniengrenze, bei engem Spalt Doppellinie;
	500	„	„	Grenze einer Liniengruppe, die bis 5 reicht;
	495,7	„	„	schwache Linie;
	492 / 489	„	„	deutliche Linie;
F	486	„	„	kräftige scharfe Linie.

Von den Gruppen F bis G ist nur die Titanlinie 466,6 u die Gruppe 450 bis G im Taschenspectroskop leicht zu erkenn sie kommen bei spectralanalytischen Beobachtungen wenig in Betracht, als die Region B bis F.

Zu Tafel II und III.

Vorstehende durch Lichtdruck reproducirte Tafeln enthal einzelne der durch Lecoq in dessen Spectres lumineux (Pa Gauthier, Villars) in prachtvollem Kupferdruck puplicirten Spectr vorzugsweise die „Spectren der Schwermetalle".

Die Abschattirungen namentlich der ersten Spectren ist Lichtdruck nicht so schön wiedergegeben als im Original. I intensivsten Stellen sind zu schwer und die Halbtöne et fleckig. Der Druck hätte leichter gehalten werden könn dann wären aber die feinen Linien in den Metallspectren z. verloren gegangen.

Die letzteren kommen daher fast originalgleich zur Geltung. Die Scala ist entsprechend den Angaben des Buches verändert und ist die Natronlinie auf 0 gesetzt; ferner sind zur Orientirung die Hauptsonnenlinien eingetragen.

Zu Tafel IV und V.

In vorliegenden Tafeln sind die Spectra der Metalloide nach Salet reproducirt. Die Darstellungen Salet's behalten für Beobachtungen mit geringer Dispersion, wie solche für chemische Analyse allgemein in Anwendung ist, ihren Werth durch die Uebersichtlichkeit. Die Länge der Linien in Salet's Tafeln drückt die Intensität derselben aus.

Sach- und Namen-Register.

A-Linie 27, 309.
a-Linie 27.
α-Linie 310, 311.
Abhängigkeit des Spectrums der Verbindungen von demjenigen der Bestandtheile 337.
Abkühler 296.
Ablenkung 7, 9; Minimum der — 10; Apparate zur Erhaltung des Prismenkörpers mit — 43, ohne — 44.
Ablesungsprisma 7.
Absorbirende Körper, Verhalten von Mischungen von — 126.
Absorption des Lichts 1, 2; Eintheilung der Körper in Bezug auf ihre — 120; — kalter Körper 115; — und Farbe, Beziehung zwischen 125; Abhängigkeit der — von der chemischen Zusammensetzung 125; Wirkung der Temperatur auf — 126, 263, 271; Wirkung der Schichtendicke und Concentration auf — 122; —analysen, Spectralapparat für 55, 56.
Absorptionsschatten 121.
Absorptionsspectra 115; Beobachtung der — 56; Bezeichnung der — nach Sorby 65; Graphische Darstellung der — nach Bunsen 62, nach Müller 64; — der Sonne und Fixsterne 106; Vergleichung von — 57; InconstanteLage der—streifen oder -Banden 122, 123; — glühender Gase und Dämpfe 117; — im Ultraviolett 128; Irrthümer in Bezug auf die Beobachtung der — 62; — u. Emissionsspectra 106.
Absorptionsspectralanalyse 127; Quantitative — 128; Lichtquellen für — 102.
Absorptionsspectralapparate 50, 52 u. s. f.
Absorptionsstreifen 115; Charakter der — 116 u. s. f.; Lage der — 210; Unterschiede in der Lage der — bei festen und gelösten Körpern 123; — bei verschiedenen Lösungsmitteln 123; Veränderungen der — mit der Dicke des Mediums und der Concentration 122; Verschiebung der — nach Kundt 123.
Abweichung, chromatische 19; sphärische — 19.
Acetylen, Spectrum des 293.
Achromasie 44.
Aenderung der Spectra mit der Temperatur des Metalldampfs 184.
Aethylalkohol, Absorptionsspectrum des 349.
Aethylindigo 386.
Aldehydgrün 361, 363.
Alkaliblau 358.
Alkalichlorophyll 416.
Alkalien, Flammenspectra der 130; — und alkalische Erden

r qualitativen Analyse, sche Anwendung der ralreactionen der 162.
he Erden, Flammen-en der 144.
wurzel 407; Nachweis lagnesiums mittelst — 00.
e und Fettsäuren, Ab-onsspectren der — 349.
387, 399; — und Pur-nebeneinander, Erken-von 391; Derivate des 2; — —, Isomere des —Amid 395; —Blau 393; b 393; —Orange 394.
rüfung von Liqueur und uf 465.
1 395.
um, Funkenspectrum des
um, Nachweis des — st Absorptionsspectral-e 201; — — — bei wart von Eisen 202.
um und Magnesium im der nassen Analyse, ralanalytischer Nachweis)4.
umverbindungen 161.
izarin 399.
obenzol 377.
onaphtalin 377.
digo 386.
ak, Absorptionsspectrum 19; Flammenspectrum 318.
lin, Bubebin und Salycin
ohol, Absorptionsspec-des 349.
praktische Nutzanwen-ler Spectral-Reactionen lkalien und alkalischen in der qualitativen 162; der passenden Versuchs-ungen für die — 113.
säure 407.
Angström, Atmosphärische Linien 311, 313; Wellenlängen-tafel 79, 80; Luftspectrum 310.
Anilinblaue 357; Spritlösliche — 357; Wasserlösliche — 357.
Anilinfarben 355.
Anilingrüne 361.
Anilinviolette 359.
Annaglas, Absorptionsspectrum des 271.
Anthracen-Farbstoffe 386; Ueber die spectroskopische Prüfung der — 352.
Anthrachinonderivate 399.
Anthrachrison 400.
Anthraflavinsäure 397, 400.
Anthragallol 398, 400.
Anthrapurpurin 398.
Anthrarufin 397, 400.
Antimon 243; Flammenspectrum des — 243; Funkenspectrum des —chlorids 243.
Arbutin 458.
Arsen, Funkenspectrum des 299.
Arsendampf, Absorptionsspec-trum des 299.
Asphalt 353.
Astronomisches Fernrohr 19.
Atmosphärische Luft, Absorp-tionsspectrum der 311; Funken-spectra der — 310.
Atomgewichte, Berechnung der — aus Wellenlängen homologer Linien 329; Berechnung der Wellenlängen aus den — 329; — und Stellung der Spectral-linien, Beziehungen zwischen 328.
Aufschliessen von Silicaten für die Spectralanalyse 138, 143, 148.
Aufschreiben von Spectralbeob-achtungen 38.
Aurantia 367.
Aureosin 371.
Aurin 368.
Authocyan 416.
Azofarbstoffe 376.

Azobenzol-Diamidotoluol 377.
Azoblau 384.
o-Azotoluol-Diamidobenzol 377.

B-Linie 27, 41, 80.
b-Linie 27, 41, 80.
Baeyer, von, Fluorescëin 368; Entdeckung des künstlichen Indigo 384.
Bahr und Bunsen siehe Bunsen u. Bahr.
Bailey, Ueber seltene Erden 217, 489.
Ballmann's quantitative Lithionprobe 141.
Balmer, Ueber harmonische Beziehungen in den Wellenlängen der Spectrallinien des Wasserstoffs 333.
Baquerel, Phosphorescenzspectra und Ultraroth 341, 342.
Barium, Flammenspectrum des 153; Funkenspectrum des — 187; —chlorid, Bromid und Jodid, Flammenspectrum von 156; —funkenspectrum, Probe auf Chlor und Brom mittelst 188.
Baryt, Strontian und Kalk, Gemenge von 157.
Batterie und Funkengeber 90.
Bayrisch Blau 357.
Beilstein, Phosphorspectrum 297.
Beleuchtungs- oder Concentrationslinse, Anwendung der 100.
Belladonnin 451.
m-Benzbioxyanthrachinon 397.
Benzylblau 363.
Berechnung der Dispersion 42.
Berechnung der Wellenlängen 76.
Bessemerprocess 278; Spectralreactionen beim — 280.
Beugung des Lichts 66.
Beugungsspectrum 66, 75; Vorzüge des 76; —streifen 70.
Biconcavlinsen 14.
Biconvexlinsen 13.
Blätterspectrum 416.
Blauholz 402, 403; —farbstoff zur Nachweisung von Aluminium, Benutzung des 201; — und Fernambukholzfarbstoff, Unterscheidung von 405, 491.
Blei, Metallspectrum des 239; —chlorid, Flammenspectrum des 238; Funkenspectrum des — 239; —oxyd, Flammenspectrum des 238; —salze 238.
Blitzspectra 311, 490.
Blut 467; Nachweis von Kohlenoxydgas mittelst — 475.
Blutlaugensalz, Gelbes 251; —, Rothes 252.
Boettger, Weinprobe 431.
Bombilon, Explosionsspectra 190.
Bor, Funkenspectrum des 294.
Borax, Flammenspectrum des 294.
Borazit, Flammenspectrum des 294.
Borfluor, Flammenspectrum des 294.
Bornträger, Prüfung auf Aloë und Rhabarber 465.
Borsäure, Flammenspectrum der 294; — in Mischung mit Kupferchlorid, Nachweis von 251.
Brasilin 404.
Brechung des Lichts 2; — im Prisma 8; — in Linsen 13; — in Plangläsern 8; — paralleler Strahlen 12; —exponent 3; —gesetz 2, 5; —index 3; —winkel 3.
Brennpunkt 15.
Brom, Absorptionsspectrum des 323; Funkenspectrum des — 322; —, Jod und Chlor nebeneinander, Erkennung von 235.
Bromalizarin 400.
Brompurpurin 400.

Bromselen, Absorptionsspectrum des 321.
Bromselendampf, Absorptionsspectrum des 323.
Bromtellur, Absorptionsspectrum des 321.
Browning, Taschenspectroskop 50.
Brucin 456.
Bryonin 458.
Bunsen, Untersuchung des Cerit nach 221; Untersuchung des Gadolinit nach — 222; Entlader für starke Funken 98; — und Kirchhoff's Spectralapparate 24; —brenner, das Spectrum des 134; —brenner für Spectralanalyse 85; Ueber Caesium und Rubidium 169; Ueber Thallium 176; Untersuchung auf Cs, Rb, und Tl 179; Vergleich von Flammen- u. Funkenspectrum 113; Auffindung von Spuren der Erdalkalien 158; Aufschliessen von Silicaten 148; Reactionen auf Natrium 135; Lithium 137; Kalium 142; Strontium 146; Calcium 150; Barium 153; Tauchbatterie 93.
Bunsen und Bahr, Ueber Erbin- und Dydimerde 208; Uebungsbeispiele zur Prüfung auf seltene Erden 221.
Butter 463.

Cadmium 245; Flammenspectrum des — 245; Funkenspectrum des — 245.
Caesium und Rubidium, Darstellung der Salze des 170; — in Quellen 169; Flammenspectrum des — 173; — und Thallium in Gemengen, Untersuchung auf 179.
Caesiumdoppellinie, Die Wellenlänge der ultrarothen 332.
Calcium, Flammenspectrum des 150; Funkenspectrum des — 187; — in Silicaten 153; —chlorid, Spectrum des 151.
Caramel 411.
Carmin 401.
Cazeneuve, Ueber Weinuntersuchungen 432.
Cerit nach Bunsen, Untersuchung des 221.
Chancel's Verfahren zur Nachweisung von Weinfärbungen 445.
Chappius, Uebersalpetersäure 316; — und Hartley, Ozonspectrum 310.
Chelidonin 458.
Chemische Zusammensetzung, Einfluss der — auf die Absorption 125.
Chinaldin 364.
Chinin 457.
Chinizarin 392, 400.
Chinolinroth 364.
Chinolinrothsulfosäure 365.
Chinolinviolett 365.
Chlor 202; Absorptionsspectrum des — 321; Funkenspectrum des — 321; —, Brom und Jod nebeneinander, Erkennung von 235; — und Brom mittelst des Baryumfunkenspectrums, Untersuchung auf 188.
Chlorblei, Flammenspectrum des 238; Funkenspectrum des — 239.
Chlorchromsäure, Absorptionsspectrum des Dampfes der 256; Flammenspectrum der — 256.
Chlorige Säure, Absorptionsspectrum der 321.
Chlorkupfer, Flammenspectrum des 233; Funkenspectrum des — 235.
Chlorophyll 412, 491; — im Oel 413.
Chlorophyllan 415, 416, 419.
Chlorophyllinsäure 422.

Chlorsalzflamme, Spectrum der 321.
Chlorselen, Absorptionsspectrum des 321.
Chlortellur, Absorptionsspectrum des 321.
Chlorverbindungen 321.
Chromalaun, Absorptionsspectrum des 253 und 255.
Chromchlorid, Absorptionsspectrum des 253; Funkenspectrum des — 253.
Chromoxyd, Schwefelsaures, Absorptionsspectrum des 254.
Chromoxydglas, Absorptionsspectrum des 254.
Chromoxydsalze, Absorptionsspectra der 253.
Chromsäure, Absorptionsspectrum der freien 255.
Chromsäurechlorid, Absorptionsspectrum des 256; Flammenspectrum des — 256.
Chromsaure Salze, Absorptionsspectra der 255.
Chromverbindungen 253.
Chrysanilin und Phosphin 366.
Chrysazin 397, 400.
Chrysoïdin 377.
Chrysophansäure 395, 397, 400.
Ciamician, Ueber Kohlenstoffspectra 288, 290, 293; Ueber Homologien in Spectren 326; Beziehungen zwischen Atomgewicht und Wellenlängen 237.
Cleve, Ueber seltene Erden 212, 216.
Cobalt, Flammenspectrum des 262; Haupt-Reaction auf — 264. 499; — neben Eisen, Erkennung des 266; —chlorid, Funkenspectrum des 262; —chlorür, Absorptionsspectrum des 263; —oxydulsalze, Absorptionsspectrum der 263; —rhodanid, Absorptionsspectrum des 264; —verbindungen 262.
Cochenille 401.
Codëin 455.
Coeruleïn 376.
Collimatorlinse 25.
Collimatorrohr 25.
Concavconvexlinsen 14.
Concavgitter 79.
Concavlinsen 13.
Concentration und Schichtendicke, Wirkung der 122.
Concentrations- oder Beleuchtungslinse, Anwendung der 100.
Coniferin 458.
Concavlinsen 14.
Convexlinsen 13.
Continuirliche Spectren 26, 103, 108.
Corallin 368.
Cornu, Wasserstofflinien im Ultraviolett 334; Ueber sich selbst umkehrende Linien 336.
Corydalin 458.
Cotoïn 458.
Crookes, Ueber seltene Erden 215; Ueber Spectra seltener Erden in strahlender Materie 219, 243, 247; Ueber Thallium 176; Fraktionirung von Yttererde 220.
Cryptopin 455.
Cubebin 457.
Curcumawurzel 410, 462.
Cyanflammenspectrum, 287, 490.
Cyanin 359.

D-Linie 27, 41, 80, 135.
d-Linie 64, 312.
δ-Streif 311.
Dämpfe und Gase, Absorptionsspectren glühender 117.
Decipiumerde 212.
Delafontaine, Ueber seltene Erden 212, 213; Spectra derselben im Ultraviolett 217.
Delphinin 452.
Diamidoazobenzol 377.

Diamidoazobenzolsulfosäure 377.
Dibbits' Ammoniakspectrum 318, — Cyanspectrum 387.
Dibromanthracen 399.
Dibromfluoresceïn 371.
Dibromindigo 386.
Dichloranthracen 399.
Dichlorfluoresceïnmononatrium 371.
Digitalin 452.
Dijodfluoresceïn 371.
Dimethylamidoazobenzol 377.
Dimethylamidoazobenzolsulfosäure 377.
Dimethylanthraflavinsäure 397.
Dimethylanthragallol 398, 400.
Dimethylanthrarufin 397, 400.
Dimethyl-m-Benzbioxyanthrachinon 397.
Dimethyltetraoxyanthrachinon 400.
Discontinuirliche Spectren 26.
Dispersion 20.
Dispersion, Berechnung der 42.
Dissociationstheorie, Lockyer's 114.
Doumer und Thibaut, Ueber chlorophyllhaltige Oele 414.
Drachenblut 410.
Dydimbestandtheile, Die 214.
Dydimerde, Emissions- und Absorptionsspectrum der 208.

E-Linie 27, 41, 80.
Eder, Absorpt.-Spectra verschiedener Farbstoffe 361.
Egoroff, Ueber Abs.-Spectra des Sauerstoffs 309.
Eigelb 485.
Einfallswinkel 3.
Einstellen der Spectroskope 29; Vorsichtsmassregeln beim — 56.
Eisen, Flaschenfunkenspectrum des 252.
Eisenchlorid, Flammenspectrum des 251; Funkenspectrum des — 251; Absorptionsspectrum des — 252.
Eisenoxydsalze, Absorptionsspectra der 252.
Eisenoxydulsalze, Absorptionsspectra der 252.
Eisenrhodanid, Absorptionsspectrum des 252.
Elaterin 459.
Elektrischer Funke 89; Spectra des —n —ns 181; Ueber die Natur und Verwendung des — — 181.
Elektrodenspectra 181.
Elektromagnetismus, Wirkung des — auf Gasspectren 285.
Emissions- und Absorptionsspectra 106.
Emissionsspectra, Continuirliche 108; Discontinuirliche — 111; Wandlungen der — ein und desselben Stoffes 112.
Emissionsspectralanalyse, Licht- und Wärmequellen für die 85.
Emodin 398, 400.
Empfindlichkeit der Spectralanalyse 167.
Entlader, Bunsen's, für starke Funken 98; Vogel's — zur Beobachtung von Funkenspectren 96.
Eosine 369; Erkennung der — 376.
Erbinbestandtheile 215.
Erbinerde, Emissions- und Absorptionsspectrum der 208.
Erdalkalien, Auffindung von Spuren von 158; Flammenspectren der — 144.
Erdbeersaft 446.
Erden, Untersuchung der — mittelst des Phosphorescenzlichts 195.
Erdmann's Mischung 451.
Erdsilicate für die Spectralanalyse, das Aufschliessen von 148.
Erythrooxyanthrachinon 399.
Essigsäure, Absorptionsspectrum der 351.
Eudiometer zur Untersuchung von Gasen, Anwendung des 283.

Explosible Salzmischungen für Explosionsspectra 190.
Explosionen von Knallgas, Spectren bei 191.
Explosionsspectra 190.

F-Linie 27, 41, 80.
Farbe und Absorption, Beziehung zwischen 125.
Farbenzerstreuung und Spectrum 20.
Faure, Weinprobe 431.
Federn, Farbstoffe der 488.
Fernambukholzfarbstoff 402, 404; — u. Blauholzfarbstoff, Unterscheidung von 405, 491.
Fernrohr, Astronomisches 19.
Ferridcyankalium, Absorptionsspectrum des 252.
Ferrocyankalium, Absorptionsspectrum des 252.
Feste Körper, Spectra der 103.
Flammenspectren der Alkalien 130; — der alkalischen Erden 144; Unterschied zwischen — und Funkenspectrum 189.
Flavopurpurin 398, 400.
Fluor, Spectrum des 325.
Fluorescëin 370.
Fluorescirendes Resorcinblau 367.
Fluorescenz und Phosphorescenz 339; — —lichts, Spectra des 341.
Fodor's Kohlenoxydprobe 484.
Fraunhoferlinien 27, 41, 80.
Fröhde's Reagens 451.
Fuchsin 355; — Unterschied von Corallin 356.
Funke, der elektrische 89; Ueber die Natur und Verwendung des elektrischen — 181; Untersuchung der Salze im geschmolzenen Zustande mittelst — 183.
Funkengeber und Batterie 90.
Funkenspectra 181; — alkalischer Erden 187; Beobachtung von — 96; — der Alkalien 185; — und Flammenspectrum, Unterschied zwischen 189.

G-Linie 27, 41, 80, 490.
Gadolinit nach Bunsen, Untersuchung des 222.
Gadoliniterden 208.
Gallein 376.
Gallenfarbstoff 485.
Gallium 224; Funkenspectrum des — 226.
Gänge, Untersuchung von Blatflecken 472; Ueber Anilinviolette 361.
Gase und Dämpfe, Absorptionsspectra der glühenden 117; Emissionsspectra der — — 104.
Gasspectralanalyse, Empfindlichkeit der 284.
Geissler-Röhren zur Untersuchung von Gasen, Benutzung der 282.
Gelbholz 410.
Gelbwurz 462.
Gemenge von Baryt, Strontian und Kalk, Spectralanalytische Untersuchung der 157; — von $CuCl_2$, $BiCl_3$, $PbCl_2$ und $MnCl_2$ 250; — von Kupferchlorid und Borsäure 251.
Gentianablau 358.
Gentianaviolett 361.
Geradlinige Spectralapparate 44.
Geradsichtige Spectroskope 49.
Germanium, Funkenspectrum des 249.
Gernez, Abs.-Spectra von Chlor und dessen Verbindungen 321; Bromverbindungen 323, 325.
Gestirne, Spectralanalyse der 105.
Glühende Dämpfe und Gase, Absorptionsspectren von 117.
Gold 243.
Goldchlorid, Flammenspectrum des 243; Funkenspectrum des — 243.
Goldoxyd, Absorption des 489.
Goldglas, Absorptionsspectrum des 244.
Gräbe, Alizarinblau 392.
Granat, Absorptionsspectrum des 207.

Graphische Darstellung der Absorptionsspectra 62, der Emissionsspectra 38.
Gruber, Ueber Kohlenoxyd 475.
Grünwaldt, Ueber das Wasserspectrum 319; Abhängigkeit des Spectrums der Verbindungen von dem der Bestandtheile 337.
Guajaharz 411.
Gummi gutti 411.

H-Linie 27, 41, 80.
Hagenbach, Ueber das Chlorophyllspectrum 412, 418.
Haematoin 470.
Haematoxylin 402, 403; Benutzung des — zum Nachweis von Thonerde 201.
Haemin 470.
Haemoglobin 468.
Harmonische Beziehungen in den Wellenlängen der Spectrallinien, Ueber die 333.
Harnfarbstoffe 488.
Hartley, Spectrum aromatischer Kohlenwasserstoffe 351.
Hasselberg, Ueber das Stickstoffspectrum 306; Ueber das NO_2-Spectrum 315; Absorpt.-Spectrum des Broms 323; Das zweite Wasserstoff-Spectrum 335.
Hauptschnitt des Prismas 8; — einer Linse 14; Strahlen schief zum — 12.
Hautgebilde von Vögeln, Reptilien, Fischen, Farbstoffe der 488.
Heidelbeersaft 434.
Hempel, Untersuchung auf Kohlenoxydgas 477.
Himbeersaft 446.
Hittorf siehe Plücker.
Hock, Reactionen der Alkaloide 450.
Hofmann's Violett 359.
Holmiumerde, Absorptionsspectrum der 212, 216.
Homologieen der Spectra, Die 326.
Hoppe-Seyler, Das Blutspectrum 468; Chlorophyllan 419; Manganreaction mit PbO_2 261, 489; Indium im Wolfram 223.
Huggins, Das Wasserspectrum 319; Siriuslinien 317; Arsen-Spectrum 299; Luftspectrum 310; Knallgaslicht 109.

Indigo 384.
Indigodicarbonsäure 386.
Indigotin 385.
Indium 222; Flammenspectrum des 224; Funkenspectrum des — 224.
Instrumentenkunde 1.
Interferenzen 68.
Interferenzspectrum (Beugungsspectrum) 75.
Jod 323; —, Chlor und Brom nebeneinander, Erkennung von 235; Funkenspectrum des — 323; — in Alkohol, Absorptionsspectrum des 324; — in Schwefelkohlenstoff, Absorptionsspectrum des 334; —bromid, Absorptionsspectrum des 325; —chlorid, Absorptionsspectrum des 324; —dampf, Absorptionsspectrum des 324; —grün 362; —verbindungen 324.
Johannisbeersaft 448.
Iridium 269.
Iridiumammoniumchlorid, Absorptionsspectrum des 269.
Irrthümer in Bezug auf die Beobachtung der Absorptionsspectra 62.
Isochinolinroth 365.
Isoanthraflavinsäure 397, 400.
Isopurpurin 400.

Kaiser, Spectra der Asphaltbestandtheile 353.

Kalium, Flammenspectrum des 141; Funkenspectrum des — 185; — im Feldspath 144.

Kalk (siehe auch Calcium), Baryt und Strontian, Gemenge von 157.

Käse 463.

Keilspalt, Der 37.

Kermes- oder Scharlachbeere 441.

Kerpely, Bessemerprocess 280.

Kieselverbindungen, Flammenspectren der 295.

Kirchhoff's Apparat zur Bestimmung der Sonnenlinien 25; — und Bunsen's Spectral-Apparat 24; — Sonnenspectrum-Tabelle 80, 81; — und Bunsen, chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen 105; Spectralanalyse der Gestirne 105; Wandlungen der Emissionsspectra 112; Umkehrung der Spectrallinien 119; Gesetz des Zusammenhangs zwischen Emission und Absorption 120.

Kirschsaft 446.

Klein, Regenbanden 312.

Knallgasexplosionen, Spectren bei 191.

Knallgasflamme, Spectra in der 193.

Knallgasgebläse 87.

Kohlenoxydgas, Wolff's Absorptionsapparat zum Nachweis von 477; Nachweis von — mittelst Blut 475; Emissions-Spectrum des — 292.

Kohlenstoff, Flammenspectrum des 285; Linienspectrum des — 289; — und seine Verbindungen 285; — verbindungsspectra 290.

Kohlenwasserstoffe 351; Schwefelhaltige — 353.

Konic, Absorpt.-Spectra von Kohlenwasserstoffen 352.

Konkoly, v., Ueber Blitzspectra 490.

Krukenberg, Ueber Farbstoffe der Federn, Hautgebilde von Vögeln, Reptilien, Fischen 488.

Krüss, Gehrhardt, Ueber Bunsen's Scala 489; Spectra der Alizarinderivate 399; — der Indigoderivate 386; — der Eosine 373; Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Wellenlängen der Abs.-Streifen bei Eosinen 371; — und Nilson, Ueber seltene Erden 213, 216, 489.

Krystallviolett 361.

Kundt, Gesetz der Verschiebung der Absorptionsstreifen 123, 124, 125, 270; Ueber Blitzspectra 311; Spectrum der Untersalpetersäure 315.

Kupfer, Halogen-Verbindungen des — im Gas- und Wasserstoffverflüchtiger, Die 234; Sauerstoffsalze des — 236.

Kupferchlorid, Flammenspectrum des 233; Funkenspectum des — 235; — in Mischung mit Borsäure, Nachweis von 251.

Kupfernitrat, Funkenspectrum des 236; — und Acetat, Flammenspectrum des 236.

Kupferüberfangglas, Absorpt.-Spectrum des rothen 237.

Kupferverbindungen 232; Absorptionsspectra der — 237.

Kupfervitriol, Flammenspectrum des 236.

Kurzer Funke zwischen Platinelektroden mit Salzsäure 183.

Lakmus 402, 406.

Landauer, Ueber Azofarbstoffe 379.

kurze Linien nach
275.
e, Funkenspectrum

Boibaudran's Me-
: Untersuchung von
lösungen 95; Normal-
Theilung der Scala
längen 83; Unter-
auf Brom und Chlor
Bariumfunkenspec-
; Ueber das Chlor-
ctrum 233; Ueber
24; Ueber Samarium
ber Holmium 216;
pectrum 297; Elek-
ctra 181; Berechnung
gewichts aus Wellen-
mologer Linien 329;
llium 224.
Ueber quantitative
on 276.
, Magnesia-Reaction
ensaft-Reaction 441;
-Reactionen 446.
rflüchtiger, Der, von
30.
für Absorptions-
alyse 102.
nn, C., Farbstoff der
schalen 486; — und
stanecki, Spectra
hylirten Oxyanthra-
395.
algaris, Farbstoff des

en 111.
16.
ammenspectrum des
kenspectrum des —
m Meerwasser 139;
thoklas 138; — in
140; — in der
che 139; — in Si-
; — in Quellen 139;
, Anwendung der

& Dewar, Explo-
sionsspectra 191; Ueber Umkehrungen von Linien 278.
Lockyer's Dissociationstheorie 114; Verschiedenes über Metallspectra nach — 275.
Lommel, Ueber Fluorescenz 339.
Lösungsmittel und Aggregatzustand, Einfluss des — auf die Absorption 123.
Loupen und Oculare 18.
Luftspectren 182.
Luteïn 485.

Magnesia und Thonerde, Nachweis von 195.
Magnesia usta, Verunreinigungen der käuflichen 196.
Magnesium, Funkenspectrum des 196; Nachweis des — mittelst Alcannawurzel 197, 200; — und Aluminium im Gange der nassen Analyse, Spectralanalytischer Nachweis von 204.
Magnesiumdraht, Spectrum des brennenden 196.
Magnesiumverbindungen 161.
Magnisbeere 491.
Malachitgrün 362.
Malvenfarbstoff 436.
Malz 461.
Manganchlorid, Flammenspectrum des 257; Funkenspectrum des — 259; — im Wasserstoffverflüchtiger, Flammenspectrum des 258.
Manganchlorür, Flammenspectrum des 232; — im Knallgas, Spectrum des 258.
Mangansalze, Absorptionsspectra der 260.
Mangansäure, Absorptionsspectrum der 260.
Mauveïn 359.
Meconsäure 456.
Melde, Verhalten von Mischungen absorbirender Körper 126.
Metabenzbioxyanthrachinon 400.

Metalldämpfe, Aenderung der Spectra der — mit der Temperatur des 184; Absorptionen der — 278.
Metalllinien im Funkenspectrum, Ueber lange und kurze 275.
Metallsalzgemenge, Praktische Beispiele zur Spectralanalyse von 273.
Metallsalzlösungen, Untersuchung von 95.
Metallspectra nach Lockyer, Verschiedenes über 275.
Methylalizarin 397.
Methylalkohol, Absorptionsspectrum des 349.
Methylanthragallol 398.
Methylchinizarin 397.
Methylenblau 367.
m-Methylindigo 386.
Methyloxyalizarin 400.
Methylrosanilinpicrat 362.
Methylviolett 359.
Mikrospectroskop, 59.
Mineralien, Untersuchung von 165.
Minimum der Ablenkung 10; Apparate zur Erhaltung des — 43.
Mischungen absorbirender Körper, Verhalten von 126.
Mitscherlich, A., Beziehungen zwischen Atomgewicht und Stellung der Spectrallinien 328; Spectren von Verbindungen 114; Constante Flammenspectren 146.
Molybdän 249.
Monobromindigo 386.
Morin und Thonerde 204.
Morphin 453.
Morren, Manganreaction 262.
Morton und Bolton, Ueber Uransalze 270.
Mulder, Phosphorspectrum 298.
Mutterkorn im Mehl, Ueber den Nachweis von 460.

Naphtalinroth 366.
Narcotin 453.
Nasse Analyse, Spectroskopische Prüfung eines Rückstandes der 163.
Natrium, Flammenspectrum des 134; Funkenspectrum des — 185.
Nebenbilder in Linsen 33.
Neodym und Praseodym, Absorptionsspectrum des 214.
Nickel 246; — neben Kupfer, Erkennung des 246; —chlorid, Funkenspectrum des 246; —salze, Absorptionsspectra der 246.
Nickels's Untersuchung auf Anthracen und Chrysen 352.
Nichtmetalle, Spectren der 282.
Nilson s. Krüss & Nilson.
Niob 249.
Nitralizarin 394.
β-Nitroalizarin 399.
Nitroeosine 371.
Nitroflavopurpurin 400.
Nitroindigo 386.

Objectives und subjectives Spectrum 24.
Oculare und Loupen 18.
Oleum Belladonnae 466.
Oleum Chamomilla aether. 466.
Olzewsky, Ueber das Absorptions-Spectrum des flüssigen Sauerstoffs 310.
Orcëin 406.
Orleans 409.
Oxyanthrachinon 387.
Oxyanthrachinone in Schwefelsäure, Ueber die Spectra der methylirten 395.
Oxychrisazin 400.
Oxyhaemoglobin 468.
m-Oxymethylindigo 386.
Ozon, Absorptionsspectrum des 310.

Paalzow und Vogel, Ueber Sauerstoffspectren 307.
Palladiumchlorid, Funkenspectrum des 249.

5, 459.
58.
rahlen, Brechung
ythrooxyanthra-
.
linroth 365.
yanthrachinon 387.
359.
bsorptionsspectrum
466.
Thymol 465.
ffe 367.
in 466.
57.
.
; — im Geissler-
nspectrum des 296;
erstoffverflüchtiger,
trum des 297.
nz in strahlender
; — und Fluores-
nzlicht, Unter-
er Erden mittelst
und Fluorescenz-
tra des 341.
.
418.
äure 415, 420
insäure 422.
418.
67.
sen 14.
rechung in 8.
Absorptionsspec-
48; Flammenspec-
— 243 und 248;
trum des — 248.
kalium, Absorp-
m des 248.
asserstoffflammen-
16; Cyanspectrum
ttorf, Gasspectra
felspectrum 301.

Poehl, A., Ueber Alkaloide 450; Ueber Digitalin 452; Ueber Codeïn 455.
Praseodym und Neodym, Absorptionsspectrum des 214.
Preyer, Ueber Blutuntersuchungen 467 u. s. f.
Primrose 375.
Prisma, Brechung im 8.
Prismenkörper mit Ablenkung 43.
Prismensysteme ohne Ablenkung 46.
Purpurin 390, 400; — und Alizarin, Derivate des 392; Isomere des — 392; — und Alizarin nebeneinander, Erkennung von 391.
Purpurinamid 395.
Purpurincarbonsäure 400.
Purpuroxanthin 397, 400.
Pyrogallol 466.
Pyrosin 371.

Qualitative Analyse, Praktische Nutzanwendung der Spectral-Reactionen der Alkalien und alkalischen Erden in der — 162.
Quantitative Absorptionsspectralanalyse 128.
Quantitative Analyse von Legirungen, Ueber 276.
Quecksilber 248.
Quecksilberchlorid, Funkenspectrum des 248.
Quercitron 411.

Raichardt, Untersuchung von Blutflecken 472.
Rainweidenbeere, Farbstoff der 439.
Ratanha-Wurzel 441.
Reflection 1; Totale — 7.
Reflectionsprismen 8.
Refraction 1.
Regenbande 312.
Reich u. Richter, Entdecker des Indiums 222.

Reine Spectren, Erzielung —r 21.
Reinke, Ueber den dritten Streif des Chlorophylls 413, 491.
Resorcin mit Rohrzucker 376.
Resorcinblau, Fluorescirendes 367.
Reynolds', Spectrum der Chlorchromsäure 256; Brasilin 405; Rufigallussäure 395; Knallgaslicht 109.
Rhabarber 465.
Römer und Schunk, Erkennung von Alizarin neben Purpurin 391.
Rose bengal 374.
Rosolsäuren 368.
Rothe Rübe, Saft der 441.
Rothwein 429.
Rowland, Concavgitter 79.
Rubidium und Caesium 169; — und Thallium in Gemengen, Untersuchung auf 179; Flammenspectrum des — — 174; — — in Quellen 16 .
Rubin 357; Absorptionsspectrum des — 244; —, Unterscheidung von Safranin 357.
Rubinglas, Absorptionsspectrum des goldhaltigen 244.
Rufigallussäure 395, 400.

Saffran 408.
Safflor 408.
Safranin 366.
Saftgrün 423.
Salet, Spectra von Metalloiden 292 bis 325; Spectraltafeln, siehe Tafel IV und V; Abkühler 296.
Salicin 457.
Salycilsäure mit Kali 466.
Samariumerde, Absorptionsspectrum der 213, 214.
Samarskit 212.
Sandelholz 406.
Santalin 406.
Sauerstoff 306; Absorptionsspectrum des — 309; Linienspectra des — 307.
Sauerstoffhaematinalkali 470.
Seltene Erden, die 208.
Scala, Bunsen's 30; Sorby's — 65.
Scalen, Vergleichung von verschiedenen 40.
Scalentheile, Ausdruck der — in Wellenlängen 82.
Scandiumerde 212; Funkenspectrum der — 218.
Schack, Reaction des Pfeffermünzöls 466.
Scharfeinstellung der Spectralapparate, Controle der 133.
Scharlach- oder Kermesbeere 441.
Schichtendicke und Concentration, Wirkung der 122.
Schiessbaumwolle, Spectrum der 191.
Schuster, Ueber Sauerstoffspectra 306; über Blitzspectra 311.
Schwefel, Banden- und Linienspectrum des 299.
Schwefelammonium, Flammenspectrum des 302.
Schwefeldampf, Absorptionsspectrum des 302.
Schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe 353.
Schwefelkohlenstofflampe, Bandenspectrum der 299.
Schönn, Absorptionsspectra von Alkoholen 349; Eisessig 350; Ammoniak 320; Wasser 320; Petroleum 351.
Selen 303; Bandenspectrum beim Verbrennen von — 303; — im Wasserstoffverflüchtiger, Linienspectrum des — 303.
Senf 462.
Settersberg, Ueber Caesium 174.
Silber 247; Funkenspectrum des —chlorids 247; Funkenspectrum des salpetersauren — 248.

yanid, Flammenspectrum 247.
nverbindungen, Flammen-ra der 295.
n, Funkenspectrum des
lin 457.
457.
linien 27, 41, 80.
spectrum 27; — als Ver-hungsmittel 36.
's Scala 65; Mikrospec-op 60; über gelbes Chloro-l 419; Weinfarbstoff 427; nha-Wurzel 441; Schar-beere 441; Malz 461; Gelb- (Curcuma) 462; Senf Käse 318; Butter 319.
, Ueber Samarskiterden Spectra seltener Erden Ultraviolett 217.
a erster und zweiter Ord-r 284; — verschiedener e, siehe unter diesen selbst.
lanalyse, Empfindlichkeit 167; — der Gestirne 105; rdischer Stoffe 104; — die Leichtigkeit der —
lapparate, Princip der 21; sen und Kirchhoff — — für Absorptionsanalysen 56; Geradlinige — 44; ersal- — nach Vogel is 58.
lbeobachtungen, Das Auf-eiben von 38.
oskop, Geradsichtiges 49.
oskope, Einstellung der 29.
um, Entstehung des 20; bjectives und subjectives Unreinheit des — 21.
lgitter 79.
osen, Nachweis des Fusel-n 463; Nachweis von estoffen in — 463; Unter-ung von — 463.
von Erdalkalien, Auf-ng von 158.
Staphisagrin 453.
Stellung der Spectrallinien, Beziehungen zwischen Atomgewicht und 328.
Stickstoff 304; — Absorptionsspectrum 306; — Bandenspectrum 304; — Linienspectrum 305.
Stickstoffdioxyd, Absorptionsspectrum des 314.
Stickstoffoxyd, Absorptionsspectrum des 316.
Stokes' Methode der Bezeichnung von Orten im Spectrum 37.
Stoney, Ueber Wasserstofflinien 333.
Strahl, Zeichnung des Ganges eines gebrochenen 6; Zeichnung des Ganges eines — durch ein Prisma 9.
Strahlen, parallele, Brechung der 12.
Strahlende Materie, Phoshorescenz in 343; Untersuchung der Erden mittelst — 195; Yttria-Spectra in dem Licht der — 219.
Strontian, Baryt und Kalk, Gemenge von 157; Flammenspectrum des — 146; Funkenspectrum des — 187.
Strontiumchlorid, Spectrum des 147.
Strychnin 456.
Subjectives Spectrum 25.
Syrup Rhoead. 466.
Syrop Moror 465.

Talbot, Fox, erste Flammenspectralbeobachtangen 104.
Tantal 249.
Taschenspectroskop 50.
Tauchbatterie 92, 93.
Tellur 303.
Tellurchlorid, Absorptionsspectrum des 303.

Temperatur, Wirkung der — auf die Absorption 126, 271; — des Metalldampfs, Aenderung der Spectra mit der 184.
Terbinerde, Funkenspectrum der 218.
Tetrabromanthracen 399.
Tetrabromdichlorfluoresceinsilber 374.
Tetrabromdinitrofluorescein 375.
Tetrabromfluorescein 369, 371.
Tetrabromfluoresceinkalium 372.
Tetrachlorfluorescein 375.
Tetrachlortetrabromfluorescein 375.
Tetrachlortetrajodfluorescein 375.
Tetrajodfluorescein 372.
Thallium, Eigenschaften des 178; Flammenspectrum des — 179; — Rubidium und Caesium, in Gemengen, Untersuchung auf 179; — Vorkommen und Darstellung des 176.
Thalen, Spectra seltener Erden 216, 218, 219; und Angström, Spectrum des Kohlenstoffs 289; Spectrallinien des Stickstoffs 305.
Thonerde 219; Nachweis der — mittelst Blauholzfarbstoff 201; — und Magnesia 195; Spectralanalytischer Nachweis von — im Gange der gewöhnlichen nassen Analyse 204; — und Morin 204.
Thuliumerde, Absorptionsspectrum des 212, 216.
Thymol und Phenol 465.
Titan 249.
Totale Reflection 7.
Triamidoazobenzol 397.
Tribromflavopurpurin 400.
Tribrommononitrofluorescein 375.
Trimethylanthragallol 398, 400.
Trimethylrosanilin 359.
Trinitrophenol 367.
Trioxyanthrachinone in concentrirter Schwefelsäure, Spectra der 398.
Tschirch, über Chlorophyll 416 u. s. f.

Uebermangansäure, Absorptionsspectrum der 260; Benutzung des Absorptionsspectrums der — beim Titriren mit Kaliumpermanganat 262.
Uebersalpetersäure, Absorptionsspectrum der 316.
Uffelmann, Thonerdereaction 203; Untersuchung von Spirituosen 463; Prüfung auf Furfurol 464; Orseille 464; Amylalkohol 464; Schwefelsäure und Salzsäure 464.
Ultramarinspectra 206.
Ultraroth, Spectrum des 342.
Ultrarothe Caesiumdoppellinie, die Wellenlänge der 332.
Ultraviolett, Absorptionsspectra im 128.
Ultraviolette und Ultrarothe Strahlen 28.
Umkehrung der Spectrallinien 118, 278.
Universalspectroskop des Verfassers 52; Beobachtung mit dem — 161.
Unreinheit des Spectrums 21.
Unterchlorige Säure, Absorptionsspectrum der 321.
Unterchlorsäure, Absorptionsspectrum der 321.
Untersalpetersäure Absorptionsspectrum der 314.
Unterschied zwischen Funken und Flammenspectrum 189.
Uran 249.
Uranglas, Absorptionsspectrum des 271.
Uranhydroxyd, Absorptionsspectrum des 269.
Uranin 370.
Urannitrat, Absorptionsspectrum des 269.

lulsalze, Absorptions-m der 272.
indungen 269.
drat, Absorptionsspec-es 271.
8.

249.
yrup 465.
456.
ngsspectra 113; — der ter der 115.
ngsspectrum, Abhän- vom Spectrum der Be- eile 351.
ung verschiedener Sca- — von Absorptionen

ungsprima 7, 33.
er, der 102.
ng der Spectrallinien, etze der 326.
lb 367.
schaalen, Farbstoffe
.
I.C., Stickstoffspectrum

H. W, Ueber das Cyan-hlenstoffspectrum 288, Ianganprobe für HCl.- Lösungen 489; über z und Rothholzfarb- 1; Spectroskopische chung auf Kohlenoxyd- 5; Untersuchung von ken 472; das Spec- r CS_2-Lampe 300; die Wasserstofflinen 317, Entlader 96; Ueber rs Dissociationstheorie 7; über Saffran und 408; über Chinaldin- roth und -violett 364; nilingrüne 362; über tersuchungen 424 — iber Weinfärbemittel 1; Universalinstrument über die Eigenschaften orptions-Spectra 123; Probe auf Baryt 157; über den Leuchtgasverflüchtiger 231; über die Auffindung der Chromsäure 255; über Beobachtungen in der Axenrichtung von Reagensröhren 58, 483; Hauptcobaltreaction 265, 266; über Iridiumammonchlorid 269; über die Uranoxydulreaction 272; über Eosinspectra 323, 371, 375; über Azofarbstoffe 329; über Beziehungen zwischen Strucktur, Stellung in homologen Reihen und Absorptionsspectrum bei Azofarbstoffen 379; Bunsenbrenner aus Glas 85; Sonnenspectrumbeobachtungen 313; Wasserspectrum 320; Wellenlänge der ultrarothen Caesiumdoppellinie 332; — und Paalzow, über Sauerstoffspectra 307; Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwicklungsapparat 308.

Wandlungen der Emissionsspectra ein und desselben Stoffes 112.
Wasser, Absorptionsspectrum des 319; Emissionsspectrum des — 319; — in der blauen Grotte zu Capri, Absorptionsspectrum des 320.
Wasserblau 358.
Wasserkasten, der 56.
Wasserstoff 316; Flammenspectrum des — 316; Funkenspectrum des — 316; Verbindung des — 318.
Wasserstoffflamme 86.
Wasserstoffverflüchtiger zur Untersuchung von Salzen der Schwermetalle 229; Spectra im — 194.
Weinfärbemittel 433, 443.
Weinfärbungen mit Heidelbeere, Malve und Rainweide 443; — mit Fuchsin, Rubin, Blau- und

Rothholzfarbe, Lakmus und Carmin 444.
Weinfarbstoff, Frischer 427.
Weinfarbstoffe 424.
Wellenlänge der ultrarothen Caesiumdoppellinie 332.
Wellenlängen. Berechnung der — aus den Atomgewichten 329; Ausdruck der Scalentheile in — 82; Berechnung der — aus Scalenangaben 76; Ueber die harmonischen Beziehungen in den — der Spectrallinien 333; — homologer Linien 329; 336.
Wellenlängentafel 78.
v. Welsbach, über Praseodym und Neodym 214.
Wilder Wein. Absorptionsspectrum der Blätter des 415.
Wismuthchlorid, Flammenspectrum des 239; Funkenspectrum des — 240.
Wismuthnitrat, Flammenspectrum des 239.
Wismuthverbindungen 239.
Wolff, C. H. Blut im Harn 474; Kamillenöl 466; Kohlenoxydprüfung 477; Mutterkorn 314; Cobaltreaction 264; Phenolphtalein 466.
Wolfram 249.
Wollheim, Ueber Chlorophyll 491.
Wüllner, Blitzspectra 311; Stickstoffspectrum 306; Tellurchloridspectrum 303.
Wunder, Ultramarin 205.

Xanthophyll 418.

Yttererde, Funkenspectrum der 218.
Ytterbinerde 212; Funkenspectrum der — 218.
Yttria-Spectra in dem Licht der strahlenden Materie 219.

Zeiss's Mikrospectroskop 59.
Zerstreuung 1.
Zink 245; Flammenspectrum des — 245; Funkenspectrum des — 245.
Zinn 241; Flammenspectrum des — 241; Funkenspectrum des — 242.
Zirconerde, Funkenspectrum der 219.
Zimmermann, Ueber Cobalt- und Nickelrhodanür-Uranreaction 272.

Druck- und Figurenfehler.

S. 4 Z. 4 v. u. l. c statt r.
S. 8 Z. 2 v. u. l. nennt statt neant.
S. 13 u. 14 Fig. 15 steht verkehrt. No. 6 sollte No. 1 sein etc.
S. 37 Z. 18 v. u. l. Stokes statt Stockes.
S. 41 Z. 6 v. u. l. Lecoq statt Lecoc.
S. 46 Z. 1 v. o. l. n^r statt n.
„ Z. 3 v. o. l. $(n^v - 1)\,\alpha$ statt $(n^r - 1)\,\alpha$.
„ Z. 14 v. o. l. $\alpha' =$ statt $a' =$
S. 48 Z. 3 v. o. l. Fig. 41 statt Fig. 40.
„ Z. 6 v. u. l. für n' den Werth 1,91 statt für n.
S. 70 Z. 9 v. o. l. im vierten Gliede $\frac{4\,\lambda}{B}$ statt $\frac{3\,\lambda}{B}$
S. 87 Z. 2 v. o. l. an einer Flamme statt am Licht.
S. 92 Z. 11 v. o. l. intensiv statt intentiv.
S. 94 Z. 6 v. u. l. verdünnter statt verdünnte.
S. 97 Z. 6 v. o. l. (K. Na, Ca) statt (K. Na K.)
S. 100 Z. 4 v. u. l. RR. statt D.
„ Z. 3 v. u. l. L statt C.
S. 103 Z. 11 v. u. l. Gas statt Glas.
S. 110 Bemerkung l. Dibbits statt Dibbitzs.
S. 113 Z. 20 v. u. l. ihrer statt ihren.
S. 114 Z. 7 v. o. l. beschriebenen und seien statt beschriebene sei.
„ Z. 18 v. u. l. ihre charakteristischen statt ihr charakteristische.
S. 123 Z. 10 v. u. l. zeigen statt erscheinen.
S. 128 Z. 12 v. u. l. ultravioletten statt ultraviolette.
S. 141 Z. 8 v. o. l. wenn er statt wenn.
„ Z. 9 v. o. l. mm statt m.
„ Z. 13 v. o. l. giebt statt geben.
„ Z. 1 v. u. l. Fig. 94 statt 93.
S. 143 Z. 7 v. u. l. Fig. 94 statt 93.
S. 146 Z. 6 v. o. l. dieselbe statt dasselbe.
S. 154 Z. 7 v. o. l. stets statt ets.
„ Fig. 97 fehlt E bei 40.
„ Fig. 97 ist verzeichnet; die rechte Kante von δ sollte bei 30, die von γ bei 24, die von β bei $19^1/_2$ liegen.

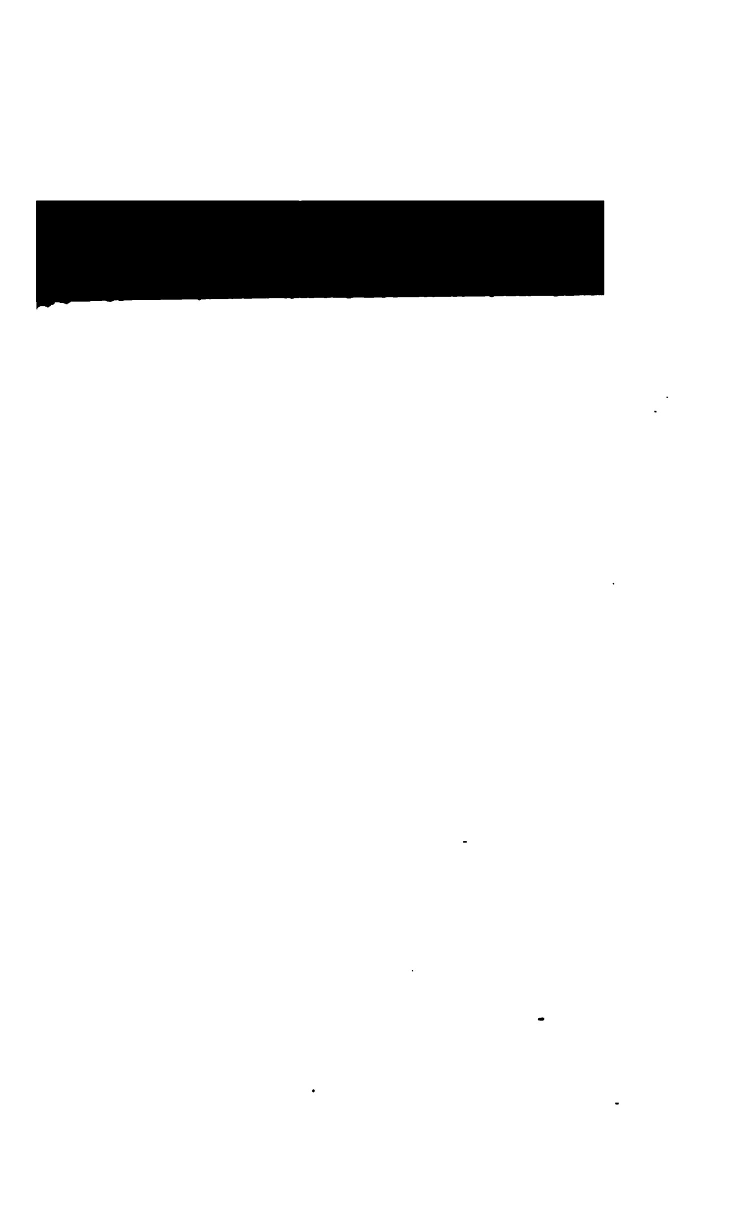
S. 156 Z. 2 v. o. l. Barytharmotom statt Barytharmoton.
S. 158 Z. 9 v. o. l. Alkohol statt Alkohlol.
S. 171 Z. 17 v. o. l. 6 H_2O statt H_2O.
S. 181 Z. 7 v. u. l. dieselben statt dieselbe.
S. 188 Z. 8 v. u. l. an die statt an der.
S. 191 Z. 9 v. u. l. nach statt noch.
S. 194 Z. 5 v. u. l. $CaCl_2$ statt CaO.
S. 197 Z. 8 v. o. l. $MgCl_2$ statt Mg Cl.
S. 198 Fig. 107 Curve 5 l. $MgCl_2$ statt Mg Cl.
S. 200 Z. 16 v. o. l. über statt neben.
S. 203 Z. 4 v. u. nach deutlich fehlt Punkt.
S. 207 Z. 8 v. u. l. oder statt cder.
S. 211 Z. 1 v. u. l. dichroitischen statt dichoritischen.
S. 212 Z. 16 v. o. l. einen statt einem.
S. 214 Z. 17 v. o. l. zwanzigfach statt zwanzig.
S. 218 Z. 15 v. o. l. welchem statt welcher.
S. 222 Z. 16 v. o. l. den statt der.
S. 238 Z. 15 v. u. l. Gase statt Glase.
S. 240 Z. 6 v. o. fehlt) hinter Oxyds.
" Z. 9 v. o. l. deren statt den, das statt des, Bandenspectrum statt Bandenspectrums.
S. 241 Z. 19 v. u. l. Zinnjodür statt Zinnjoder.
S. 242 Z. 15 von oben l. $SnCl_4$ statt $ZnCl_4$.
" Z. 5 v. u. l. Tafel III statt II.
" Note u. d. T. gehört nach S. 243 zur Z. 16 v. u
S. 243 Z. 20 v. o. l. $PtCl_4$ statt $PlCl_4$.
S. 244 Z. 14 v. u. l. Curve 3 statt 4.
S. 247 Z. 5 v. o. l. des statt der.
" Z. 19 v. o. l. Cr statt Cr_2O_3.
S. 254 Z. 7 v. u. l. Absorptionstreif statt Asorptionsstreif.
S. 258 Z. 11 v. o. l. gedachten statt gedachtern.
S. 260 Z. 19 v. u. l. der statt des.
S. 262 Z. 8 v. u. l. MnO_4H statt $MnO_4$2.
S. 263 Z. 12 v. u. l. $CoCl_2$ statt Co Cl.
S. 264 Z. 13 v. u. l. des statt der.
S. 267 Curve 15 l. Coblatrhodanid statt Cobaltrhodanit.
" Z. 1 v. u. l. Absorption statt Ansorptionsspectra.
S. 268 Z. 4 v. o. l. Cobalt statt Cobald.
" Z. 14 v. o. l. Cobaltrhodanür statt Cobaltrhodanrür.
" Z. 13 v. u. l. angesäuerten statt eingesäuerten.
S. 275 Z. 8 v. o. l. Bo_2O_3 statt BoO_3.
S. 283 Z. 2 v. u. l. Eudiometerröhren statt Endiometerröhren.
S. 284 Z. 10 v. o. l. NH_4HS statt NH_3NS.
S. 292 Z. 15 v. o. l. einen statt einem.
S. 294 Fig. 141 l. Bo_2O_3 statt BoO_3.
S. 298 Z. 11 v. u. l. phosphorescirende statt phosphorrescirende.
S. 304 Z. 1 v. o. l. Tetrachlorid statt Teltrachlorid.
S. 327 Z. 16 v. u. l $BaCl_2$ statt BCl_2.
S. 329 Z. 1 v. o. l. würden in statt würden.

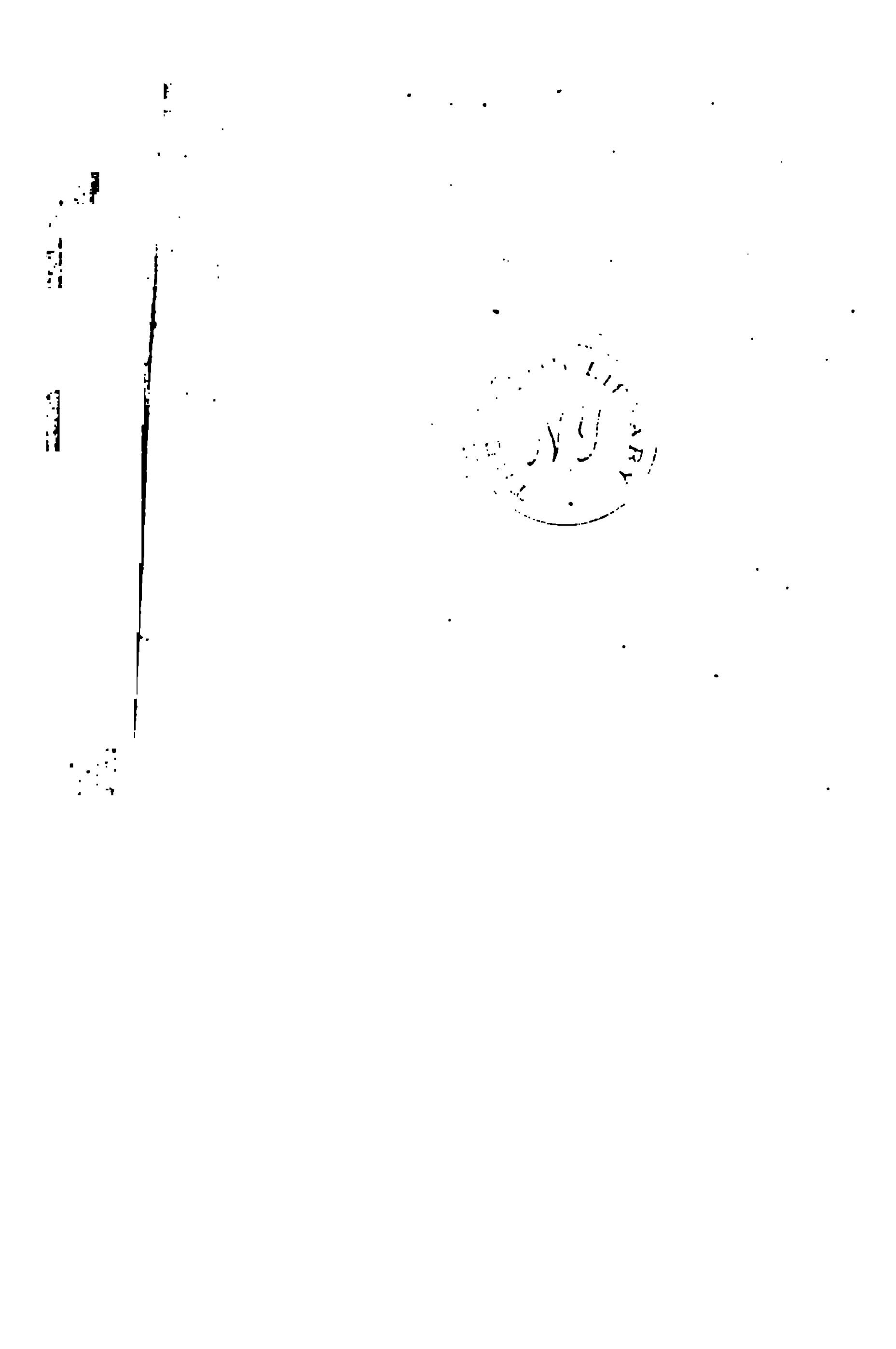
S. 330 Z. 14 v. o. l. x = 0,028302 statt x:.
S. 332 Z. 7 v. o. l. hypothetischen statt hythetischen.
S. 339 Z. 4 (über der Anm.) l. die statt den.
„ Z. 3 l. aussenden statt aussendet.
S. 342 Z. 11 v. u. l. Jenseits statt Jensets.
S. 345 Z. 15 v. u. l. Fig. 153 statt Fig. 152.
S. 349 Z. 11 v. o. l. senkrechter statt senksechter.
S. 352 Z. 2 und 7 v. o. l. Phenanthren statt Phenantren.
„ Z. 4 v. o. l. Hauptcharakteristik statt Hauptchaeakteristik.
S. 353 Anmerkung l. Kayser statt K.
S. 357 Z. 17 und S. 158 Z. 4 v. u. l. Triphenylrosanilin statt Tryphenylrosanilin.
S. 360 Z. 4 v. u. l. alkoholische statt alkoholischer.
S. 364 Fig. 161 Curve 2 l. Isochinolinroth statt Isochinclinroth.
S. 365 Z. 15 v. o. l. concentrirter statt concentrirtem.
S. 367 Z. 11 v. u. l. Pikraminsäure statt Pikraninsäure.
„ Z. 2 v. u. l. Eder statt Eider.
S. 368 Z. 13 v. o. l. Anhydrid statt Anhydrit.
„ „ „ „ $C_6H_4{-CO \atop -CO}>O$ statt $C_6H_4{-CO \atop -CO}>$
„ Z. 2 v. u. l. $C_{20}H_6J_4O_5$ statt $C_{20}H_8J_4O_5$.
S. 372 Fig. 162 Curve 13 l. Tetrabromdinitrofluorescëin statt Tetrabromdinitrofluoricëin.
S. 384 Z. 8 v. u. l. 2 H_2O statt 2 HO.
S. 399 Z. 9 v. o. l. Jellinek statt Jellisak.
S. 409 Z. 13 v. u. l. Glycosid statt Glücosid.
S. 416 Z. 10 v. o. l. Glycosid statt Glücosid.

Druck von C. H. Schulze & Co. in Gräfenhainichen.



Druck von C. H. Schulze & Co. in Gräfenhainichen.





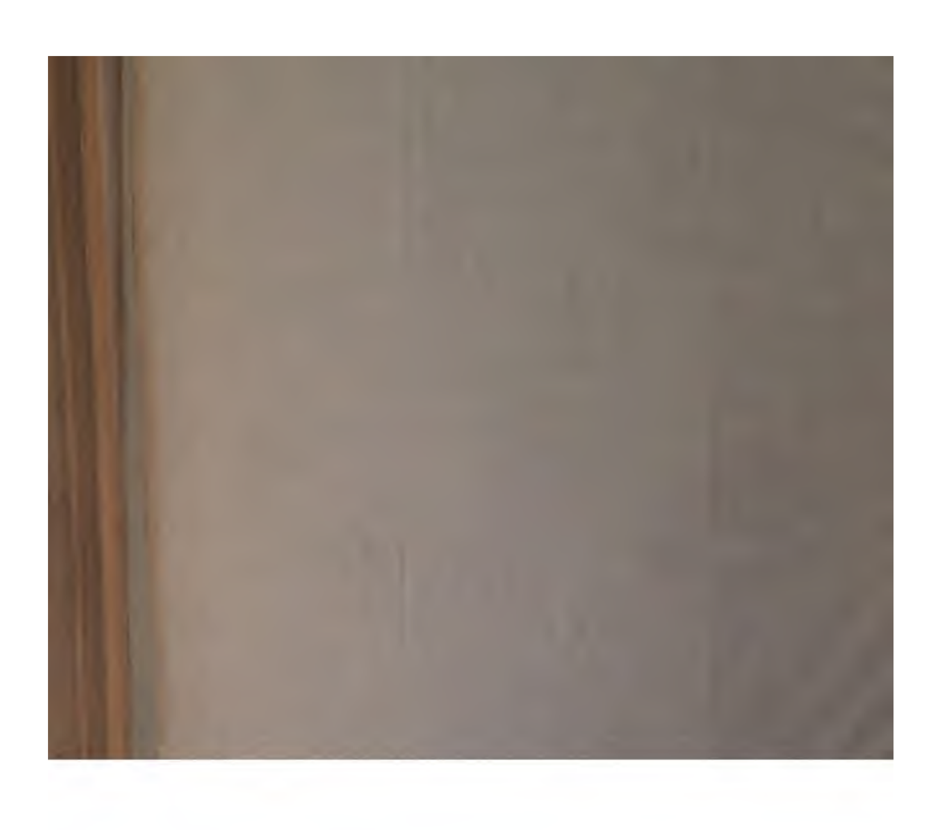
Spectren nach Lecoq de Boisbaudran.

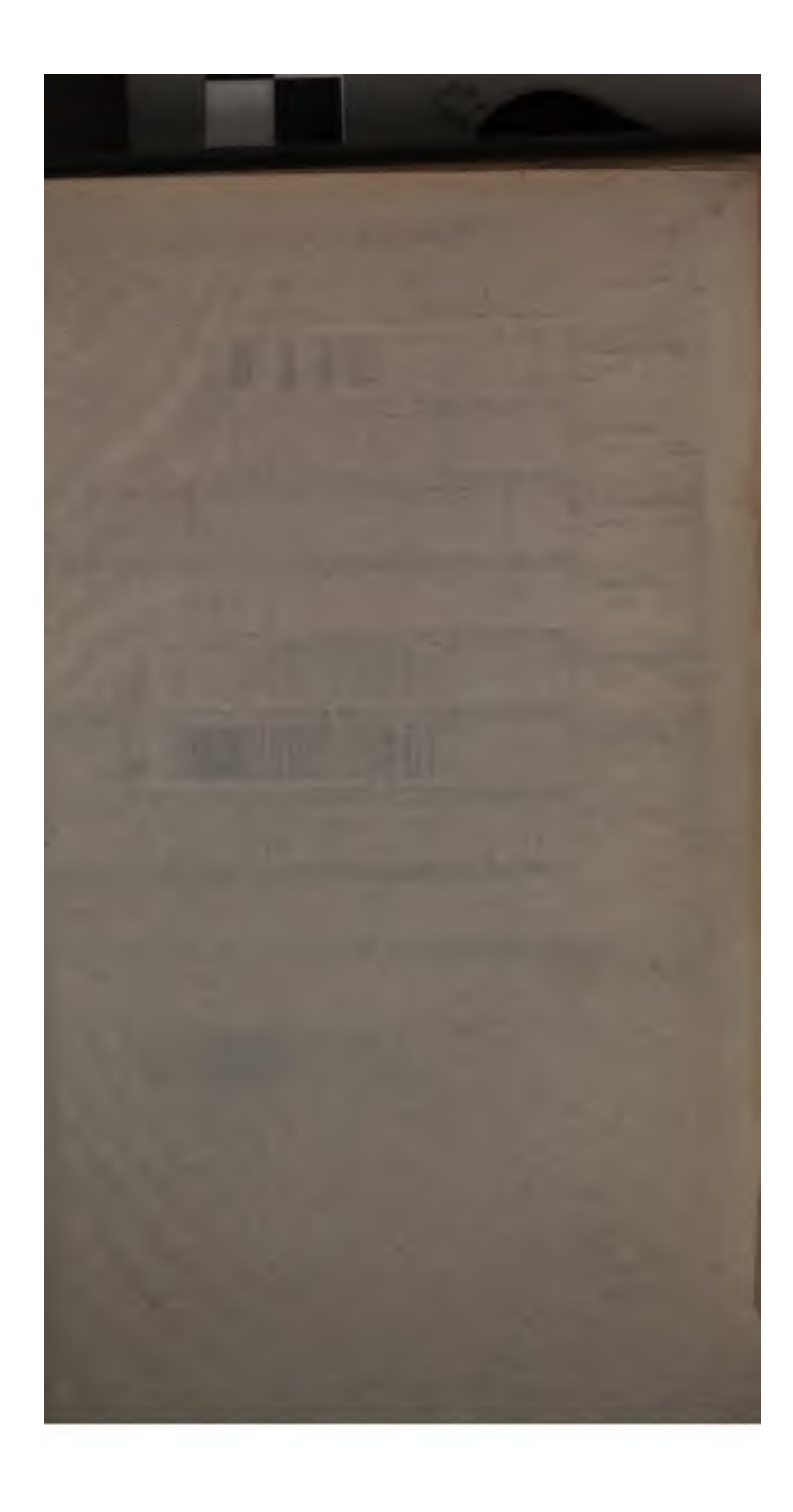
Tafel II.

A B C D E b F G h H H₁

Sonnenlinien.

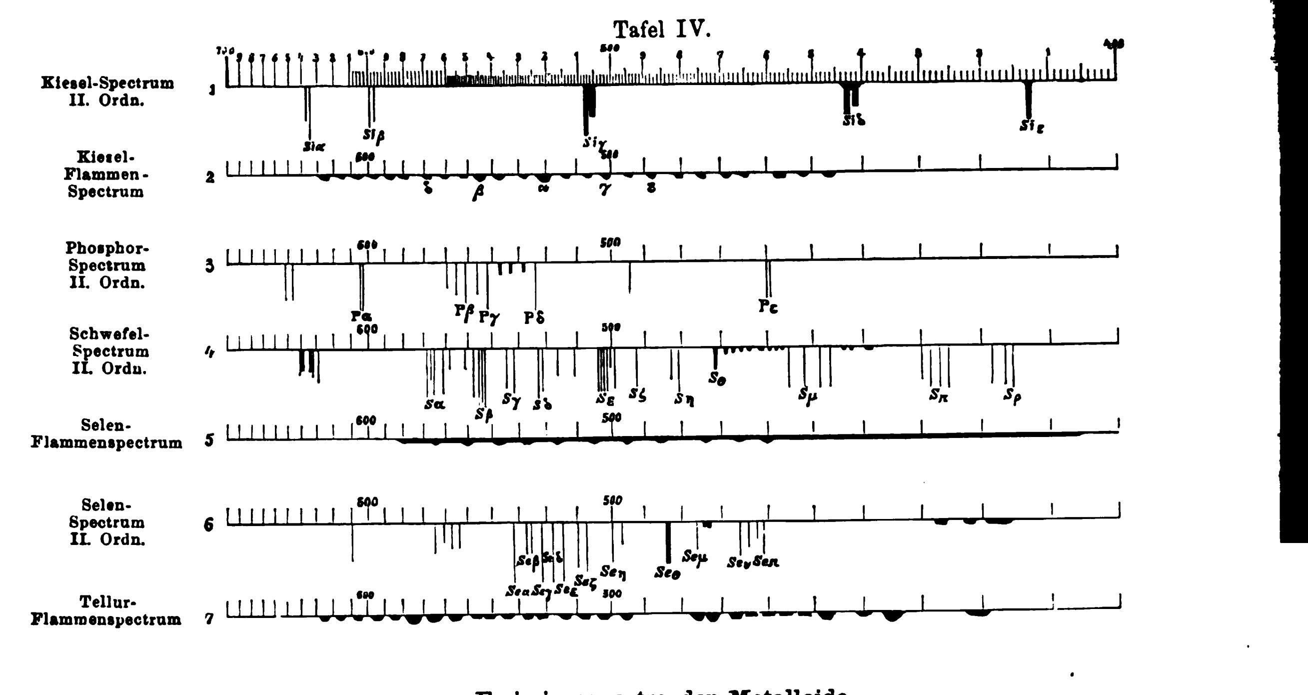
1. Luftspectrum, positiver Pol. Mittelfunke.
2. Luftspectrum, negativer Pol. Mittelfunke.
3. Luftspectrum, langer Funke.
4. Luftspectrum, sehr kurzer Funke + HCl.
5. Chlormagnesium, Lösung — Funke.
6. Chlorzink, Lösung — Funke.
7. Chlorcadmium, Lösung — Funke.
8. Eisenchlorid, Lösung — Funke.
9. Kobaltchlorür, Lösung — Funke.
10. Nickelchlorür, Lösung — Funke.
11. Chromchlorid, Lösung — Funke.
12. Manganchlorür, Lösung, kurzer Funke.
13. Manganchlorür, Lösung — Mittelfunke.







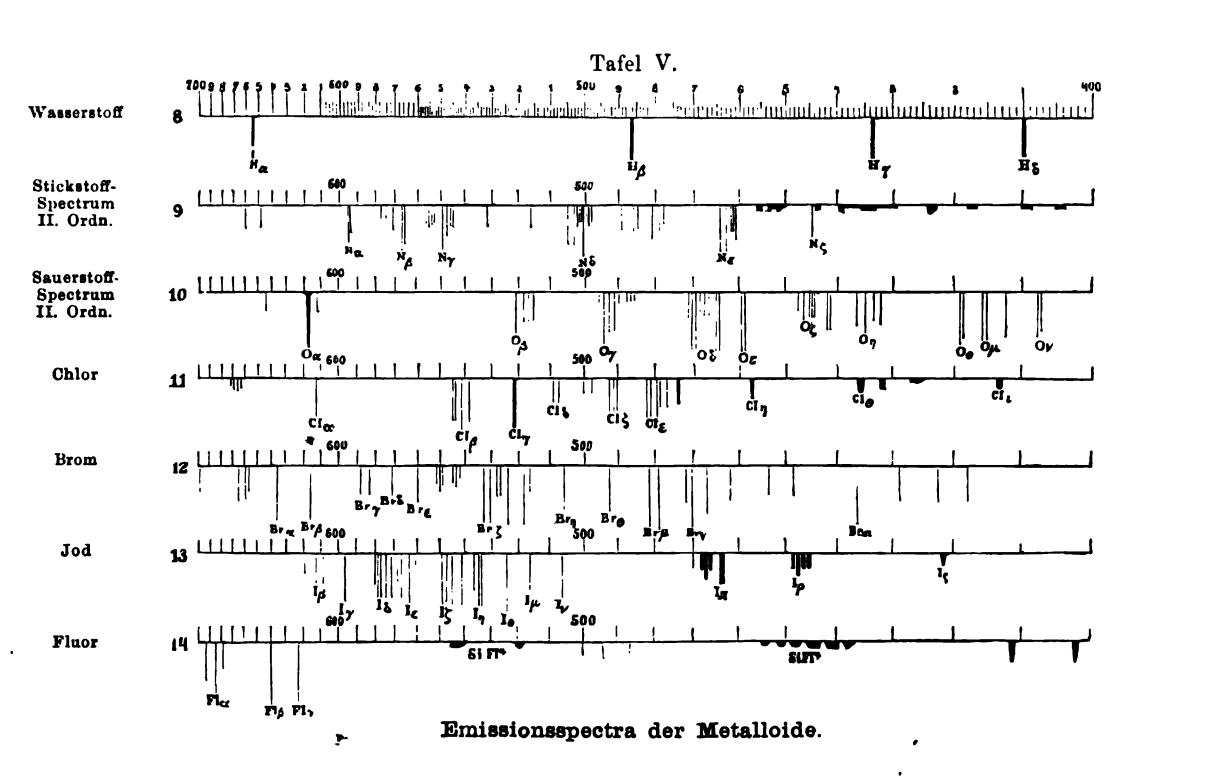
Tafel IV.



Emissionsspectra der Metalloide.


THE ASTOR LIBRARY
NY

Tafel V.



Emissionsspectra der Metalloide.

